

WO 2016/002516 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：化学洗浄方法及び化学洗浄装置

技術分野

[0001] 本発明は、水冷壁管内面などに付着するヘマタイトを除去するための化学洗浄方法及び化学洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] 図20に例示される火力発電システム1は貫流ボイラ10を備える。ボイラの給水系統として復水器20、復水脱塩装置21、グラント蒸気復水器22、低圧給水加熱器23、脱気器24、高圧給水加熱器25、及び、節炭器26が設置される。ボイラの蒸気系統として気水分離器30、過熱器31、タービン32、及び、再熱器33が設置される。タービン32としては、高圧タービン、中圧タービンと低圧タービンとが設置されていても良い。

[0003] 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1では、貫流ボイラ10の水冷壁管のメタル温度が上昇する事象が発生し、水冷壁管破損によるボイラ給水の漏洩の発生が問題となっている。水冷壁管のメタル温度上昇は、低圧給水加熱器ドレン系統27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)が生成し、ヘマタイトが水冷壁管内面に付着・堆積して熱伝導が悪くなることが原因である。

[0004] 上述の水冷壁管の漏洩不適合を予防するために、定期的に水冷壁管の化学洗浄を実施し、管内面に堆積したヘマタイト等の鉄系酸化物からなるスケールを除去することが行われている。従来の化学洗浄では、節炭器26～気水分離器30の間で循環路を設置し、循環路内に60～80℃程度に加熱された酸性の洗浄液（塩酸など）を流通させることにより、水冷壁管内側の洗浄が実施される（例えば特許文献1参照）。

[0005] 特許文献2は、原子炉用蒸気発生器内に発生したスラッジ等を除去する方法を開示する。特許文献3は、火力発電プラントや原子力発電プラントなどに用いられる金属製フィルタから酸化鉄スケールを洗浄除去するための方法

を開示する。特許文献3の方法では、フィルタに付着した鉄酸化物のうち、付着部分の鉄のみを溶解させることによって、鉄酸化物スケールをフィルタから剥離させて除去している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8－105602号公報

特許文献2：特表2004－535546号公報

特許文献3：特開2013－71111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1のように従来の化学洗浄では、設置した循環路内が洗浄液で満たされる必要があった。また、酸性の洗浄液を使用することにより洗浄中に水素ガスが発生するので、化学洗浄は火気を用いる機械・電気工事と並行して作業することができなかった。このように、化学洗浄を実施している間は、洗浄液に浸漬されている機器だけでなく他の機器でもメンテナンス作業を行うことができず、メンテナンスを効率良く行うことができないという問題があった。

[0008] 従来の化学洗浄方法では、鉄系酸化物からなるスケールを除去するために速い流速で洗浄液を流通させる必要があった。また、十分な流量を得るためには大径の配管に接続する必要があるが、貫流ボイラ10の上流側配管及び下流側配管は小径配管であり、化学洗浄装置を接続するには不適切である。このため、具体的に特許文献1に示すように節炭器26の上流側配管と、気水分離器30内の配管に循環路を接続するしかなく、装置上の制約があった。

[0009] ヘマタイトは難溶性酸化物であり、従来の酸性の洗浄液（例えば塩酸系やクエン酸系）では、洗浄液中に溶解しにくく、化学洗浄によりスラッジが発生する。

また、配管や特許文献３の金属製フィルタの表面に、自然酸化スケールであるマグネタイト層が形成されている。特許文献３の方法では付着した鉄酸化物スケールを全て溶解させることなくマグネタイト層だけを溶解させてスケールを剥離させることになる。従って、特許文献３に開示される方法を用いれば、スラッジが発生する。

[0010] 火力発電システム１中の貫流ボイラ１０の水冷壁管などは配管形状が長く複雑なために、スラッジが発生すると配管の途中の一部に集積して配管内を閉塞する場合がある。

このため、従来の化学洗浄では洗浄液からスラッジを除去する必要があった。スラッジを除去する方法としては、洗浄液が通過する部分の途中にフィルタを設けて洗浄液中に浮遊するスラッジを捕集する方法や、化学洗浄後に洗浄対象機器の配管等の一部を切断して管内部を点検して、吸引清掃など物理的方法により除去してから再度配管を溶接する方法などがある。

[0011] また、酸性の洗浄液を用いた従来の化学洗浄では、上述のように洗浄液を加熱する必要があり、洗浄液を加熱する昇温設備を別途設置する必要があった。また、酸性の洗浄液に浸漬された機器内を洗浄後に中和しなければならず、多量の中和水が必要とされていた。

[0012] 図２０に示す火力発電システムのように、気水分離器３０の下流側にステンレス製の部品を有する過熱器３１がある場合、ステンレス製部品が塩酸などの酸性の洗浄液に接触すると腐食する恐れがある。このため、従来の化学洗浄では、洗浄対象となる機器の下流側に隣接する非洗浄系統内に水を張り加圧して、洗浄液の侵入を防止する必要があり、水張・加圧用のポンプが設置されていた。

[0013] このように、従来の化学洗浄を行う場合には、多量の洗浄液と水張用及び中和用の水とが必要な上、大掛かりな設備とその設置工事が必要であり、工期が長期に亘るため、メンテナンスコストが高いことが問題となっていた。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、ヘマタイトを除去する化学洗浄方法、及び、当該化学洗浄方法を実施するための化学洗浄装置を提供す

ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1の態様は、キレート剤、還元剤、または、前記キレート剤と前記還元剤との混合物である除錆剤を含む洗浄液が、ヘマトイトが付着した部材を有する洗浄対象機器に供給される洗浄液供給工程と、前記部材中の少なくとも前記ヘマトイトが付着した領域が前記洗浄液に浸漬され、前記洗浄液の酸化還元電位が前記洗浄液に前記ヘマトイトが溶出する値に維持されて、前記ヘマトイトが前記部材から除去される洗浄工程とを有し、前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤、オキシカルボン酸系キレート剤及び有機リン系キレート剤のいずれかであり、前記還元剤が、金属イオン、亜硫酸塩、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ピロガロール、ヒドラジン、水素のいずれかであり、前記洗浄液のpHが4～8の範囲内である化学洗浄方法である。

[0016] 本発明の第2の態様は、ヘマトイトスケールが付着した部材を有する洗浄対象機器を化学洗浄するための化学洗浄装置であって、キレート剤、還元剤、または、前記キレート剤と前記還元剤との混合物であり、前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤、オキシカルボン酸系キレート剤及び有機リン系キレート剤のいずれかであり、前記還元剤が、金属イオン、亜硫酸塩、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ピロガロール、ヒドラジン、水素のいずれかである除錆剤を含み、pHが4～8の範囲内である洗浄液を収容する薬液タンクと、前記洗浄対象機器と前記薬液タンクとを連結し、前記部材に前記洗浄液を供給する薬液供給ラインと、前記薬液供給ラインに設置されるポンプと、前記洗浄対象機器と前記薬液タンクとを連結し、前記洗浄液を前記部材から排出する薬液排出ラインと、前記部材中の少なくとも前記ヘマトイトが付着した領域を前記洗浄液に浸漬させる手段と、洗浄中の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマトイトが溶出する値に維持する手段とを備え、前記薬液タンク、前記薬液供給ライン及び前記ポンプが、前記部材に前記洗浄液を供給する手段である化学洗浄装置。

[0017] 上記態様の化学洗浄方法及び化学洗浄装置では、洗浄対象機器のみに洗浄液を送給するので、化学洗浄に要する洗浄液量を大幅に削減することができる。

更に、除錆剤を含む洗浄液を用いるため、洗浄対象機器の下流側にステンレス製部品を有する機器が配置される場合でも、部材の腐食を防止するための水張等を実施する必要が無く、水張のための設備が不要となり、装置構成が簡略化する。また、洗浄時に水素が発生しないので火気を用いる機械工事や電気工事と並行して化学洗浄を実施することができるとともに、各部の点検やメンテナンス作業を並行して実施することができることから、メンテナンス工期を短縮することができる。

このように本発明の化学洗浄方法及び化学洗浄装置を用いれば、設備費や薬品代などのメンテナンスに要するコストを大幅に削減することができるので有利である。

[0018] 上記化学洗浄方法において、前記値が銀－塩化銀電極基準で -0.8 V 以上 -0.4 V 以下の範囲内に維持されて前記洗浄工程が実施される。

上記化学洗浄方法において、前記洗浄対象機器に還元雰囲気ガスが供給されることによって前記値が調整されても良い。

[0019] 上記化学洗浄装置は、洗浄中の前記洗浄液の酸化還元電位を、銀－塩化銀電極基準で -0.8 V 以上 -0.4 V 以下の範囲内の値に調整する還元雰囲気調整部を備える。

上記化学洗浄装置において、前記還元雰囲気調整部が、前記洗浄対象器に還元雰囲気ガスを供給しても良い。

[0020] 上記の酸化還元電位として還元状態を維持することによりヘマタイトが洗浄液中に溶解して除去される。洗浄によりスラッジなどの固形物がほとんど発生することなく、また若干の固形物の発生があった場合でも、洗浄対象機器から洗浄液とともに容易に排出することができる。また、スラッジを除去する設備が不要であるので、設備費を削減することが可能である。

[0021] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄工程中の前記洗浄液の温度が、前記

部材の周辺の環境温度以上前記環境温度よりも 10℃ 高い温度以下の範囲内であることが好ましい。

- [0022] 上記化学洗浄装置において、前記部材に供給された前記洗浄液の温度が、前記部材の周辺の環境温度以上前記環境温度よりも 10℃ 高い温度以下の範囲内であることが好ましい。

上記化学洗浄装置は、前記ポンプを挟んで上流側の前記薬液供給ラインと下流側の前記薬液供給ラインとを連結する循環ループを更に備え、前記ポンプを通過した前記洗浄液の一部が前記循環ループを介して前記ポンプの上流側に搬送されることが好ましい。

- [0023] 本発明に依れば酸性の洗浄液を使用した場合よりも低温でヘマタイトの除去が可能であり、洗浄液を積極的に昇温させる必要が無く、環境温度のままの温度維持は極めて容易である。

洗浄液を環境温度より 10℃ 高い温度以下に昇温すれば、更に洗浄力を高めることも可能である。例えばポンプ運転時に発生する熱を利用して、洗浄液を容易に昇温することができる。本発明の構成は積極的な冷却がないので長時間に亘り洗浄液の温度を環境温度よりも高く維持することが可能である。

本発明に依れば酸性洗浄液を用いた従来法よりも低温で洗浄を行うことができる結果、設備費及び洗浄コストを削減することが可能である。

- [0024] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄液が静置した状態で領域が前記洗浄液に浸漬される。

上記化学洗浄装置は、洗浄中に、前記部材への前記洗浄液の供給及び前記部材からの前記洗浄液の排出を停止して、前記洗浄液を静置させる。

上記化学洗浄方法及び化学洗浄装置に依れば、洗浄液の大掛かりな循環路などの設置が不要となり、簡易な工程で洗浄を実施することになるので有利である。

- [0025] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄液送給工程と前記洗浄工程との間に水供給工程を更に含み、前記洗浄液供給工程において所定量の前記洗浄液が

前記洗浄対象機器に供給され、前記水供給工程において所定量の水が前記洗浄対象機器に供給されて、前記領域が前記洗浄液に浸漬される。

上記化学洗浄装置は、水を収容する水タンクと、前記水タンクと前記洗浄対象機器とを連結する水供給ラインと、前記水供給ラインに設置される水張ポンプとを備える水供給部を更に備える。

[0026] 本化学洗浄方法及び化学洗浄装置に依れば、洗浄対象機器内で洗浄液の層と水の層とが分離した状態とすることができる。ヘマタイトが付着した領域が洗浄液に浸漬され、その他の部分は水に浸漬されるようにすれば、化学洗浄に使用する洗浄液の量を大幅に削減することが可能である。

[0027] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄液が水溶性高分子からなるカプセル内に収容され、前記カプセルが前記洗浄対象機器に供給されても良い。

[0028] 上記化学洗浄装置において、前記洗浄液が水溶性高分子からなるカプセル内に収容され、前記薬液タンクが前記カプセルを収容し、前記カプセルが前記洗浄液タンクから前記洗浄対象機器に供給されても良い。

[0029] 本化学洗浄方法及び化学洗浄装置によって、例えば、特にヘマタイトが多く発生した領域を洗浄液に容易に浸漬することができるので、使用する洗浄液の量を大幅に削減することが可能となる。

[0030] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄工程中に、前記洗浄液が前記部材から排出される工程と、排出された前記洗浄液が前記部材に送給される工程とを繰り返して、前記領域の近傍で前記洗浄液の液面の高さを移動させる。

[0031] 上記化学洗浄装置において、洗浄中に、前記薬液排出ラインを通じて前記部材内の洗浄液を前記薬液タンクに向かって排出させることと、前記薬液供給ラインを通じて前記薬液タンク中の前記洗浄液を前記部材に送給させることとを繰り返させる。

[0032] 本化学洗浄方法及び化学洗浄装置に依れば、ヘマタイトが付着した領域で洗浄液に流速が与えられるとともに洗浄液が攪拌されるので、洗浄力が向上するので有利である。

[0033] 上記化学洗浄方法において、前記洗浄工程中に、前記洗浄液が前記部材に

通過して前記部材の上流側端部から排出され、排出された前記洗浄液が、前記部材の下流側端部に直接的に循環される。

[0034] 上記化学洗浄装置において、前記部材の上流側端部と下流側端部とを連絡する循環ラインと、前記循環ラインに設置される循環ポンプとを備える循環部を有し、洗浄中に前記循環ラインを通じて、前下流側端部から排出された前記洗浄液を前記上流側端部に循環させる。

[0035] 本化学洗浄方法及び化学洗浄装置によっても、ヘマタイトが付着した領域で洗浄液に流速が与えられるとともに洗浄液が攪拌されるので、洗浄力が向上する。また、ポンプを通過する際に洗浄液が加温され、部材の周辺环境温度よりも高い状態で洗浄が実施されるため、洗浄力が向上する。

[0036] 第1の態様に係る化学洗浄方法において、前記洗浄液中の鉄濃度が計測される計測工程と、前記鉄濃度に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況が判定される判定工程とを更に有し、前記洗浄工程中に前記洗浄液が前記洗浄対象機器から排出され、前記計測工程で排出された前記洗浄液中の鉄濃度が計測され、前記判定工程において前記鉄濃度が所定濃度以上と判定された場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合に、前記洗浄工程が終了される。

[0037] 第2の態様に係る化学洗浄装置において、前記洗浄対象機器の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持して前記洗浄対象機器を洗浄している間に、前記洗浄対象機器から排出された前記洗浄液中の鉄濃度に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトが溶出する除去状況を判定し、前記鉄濃度が所定濃度以上と判定した場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定した場合に前記洗浄対象機器の洗浄を終了させる判定部を更に備える。

[0038] 部材中にヘマタイトが偏在して付着している場合には、部材を洗浄液に浸漬している間は洗浄液中の鉄濃度に分布が発生する。洗浄対象機器の構造上、鉄濃度を計測するために部材中のヘマタイトが付着している領域近傍のみから洗浄液を採取することは極めて困難である。

そこで上記態様の化学洗浄方法及び化学洗浄装置では、洗浄中に洗浄対象機器から一旦排出された洗浄液中の鉄濃度を用いて化学洗浄の終了を判定している。こうすることによって鉄濃度の計測が容易になるばかりでなく、洗浄対象機器から排出されることによって洗浄液が攪拌され鉄濃度が均一化するので、計測精度が向上する。本発明に依れば、確実に化学洗浄によりヘマタイトを除去することができ、メンテナンス効率が向上するという効果を得ることができる。

[0039] 上記化学洗浄方法では、前記洗浄工程において所定の時間周期で前記洗浄液が前記洗浄対象機器から排出され、前記判定工程において前記鉄濃度が所定濃度未満と判定された場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲内よりも大きい値であると判定された場合に、前記洗浄液が前記洗浄対象機器に戻されても良い。

[0040] 上記化学洗浄装置において、前記判定部が、前記洗浄対象機器から排出され前記薬液タンクに貯留された前記洗浄液中の前記鉄濃度を用いて前記ヘマタイトの除去状況を判定しても良い。

[0041] 上記態様に依れば、簡易な工程及び装置構成で洗浄対象機器の洗浄や洗浄液の攪拌を実施することができる。

[0042] 第1の態様に係る化学洗浄方法において、前記洗浄工程中に、前記洗浄液が前記部材に通過して前記部材の一端側端部から排出され、排出された前記洗浄液が、前記部材の他端側端部に直接的に循環され、前記計測工程において前記排出された前記洗浄液の一部を用いて前記鉄濃度が計測されても良い。

[0043] 第2の態様に係る化学洗浄装置において、前記部材の一端側端部と他端側端部とを直接的に連絡する循環ラインと、前記循環ラインに設置される循環ポンプとを備える循環部を有し、洗浄中に前記循環ラインを通じて、前記一端側端部から排出された前記洗浄液を前記他端側端部に循環させ、前記循環ラインに抜き出し部が設置され、前記判定部が、前記抜き出し部から採取された前記洗浄液中の前記鉄濃度を用いて前記ヘマタイトの除去状況を判定して

も良い。

[0044] 本化学洗浄方法及び化学洗浄装置では、ヘマタイトが付着した領域で洗浄液に流速が与えられるとともに洗浄液が攪拌されるので、洗浄力が向上する。また、循環される洗浄液の一部は化学洗浄の終了判定にも利用可能である。

[0045] 本発明の第1の態様に係る化学洗浄方法において、前記洗浄工程中に、前記ヘマタイトが付着している面の色が観測される観測工程と、前記色に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況が判定される判定工程とを更に有し、前記ヘマタイトが付着している面が、前記領域、または、前記洗浄液に浸漬された試験体における前記ヘマタイトが付着した部分であり、前記判定工程において前記ヘマタイトに由来する色が観測されないと判定された場合に、前記洗浄工程が終了される。

[0046] 本発明の第2の態様に係る化学洗浄装置において、前記洗浄対象機器の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持して前記洗浄対象機器を洗浄している間に、前記ヘマタイトが付着している面で前記ヘマタイトが溶出する除去状況を色の観測で判定し、前記ヘマタイトに由来する色が観測されないと判定した場合に前記洗浄対象機器の洗浄を終了させる判定部を更に備え、前記ヘマタイトが付着している面が、前記領域、または、前記洗浄液に浸漬された試験体における前記ヘマタイトが付着した部分である。

[0047] 本態様の化学洗浄方法及び化学洗浄装置においても、化学洗浄に要する洗浄液量を大幅に削減できるとともに、メンテナンス工期を短縮することができるため、メンテナンスコストの大幅な削減を実現することができる。

更に本態様に依れば、付着したヘマタイトの残量有無を判断するという簡易な方法により化学洗浄の終了を判定することができるので作業効率が向上するという効果を奏する。

[0048] 本発明の第1の態様に係る化学洗浄方法において、前記洗浄工程中に、前記部材の前記領域が形成された側と反対側の面で超音波計測または交流電気

特性計測が実施される計測工程と、前記計測工程で得た計測値の時間変化に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況が判定される判定工程とを更に有し、前記判定工程において前記計測値が所定値以下であると判定された場合、または、前記計測値の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合に、前記洗浄工程が終了される。

[0049] 本発明の第2の態様に係る化学洗浄装置において、前記部材の前記ヘマタイトが形成された面と反対側の面に設置され、前記部材に対して超音波計測または交流電気特性計測を実施する計測部と、前記洗浄対象機器の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持して前記洗浄対象機器を洗浄している間に、前記計測部が取得した計測値の時間変化に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況を判定し、前記計測値が所定値以下であると判定した場合、または、前記計測値の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定した場合に前記洗浄対象機器の洗浄を終了させる判定部と、を更に備える。

[0050] 上記化学洗浄方法及び上記化学洗浄装置において、前記計測値が前記超音波計測で得られる前記部材に付着した前記ヘマタイトの厚さであることが好ましい。

[0051] あるいは、上記化学洗浄方法及び上記化学洗浄装置において、前記計測値が前記交流電気特性計測で得られるリアクタンスであることが好ましい。

[0052] 本態様の化学洗浄方法及び化学洗浄装置においても、化学洗浄に要する洗浄液量を大幅に削減できるとともに、メンテナンス工期を短縮することができるため、メンテナンスコストの大幅な削減を実現することができる。

また本態様では、ヘマタイト付着面と反対側の面から超音波計測または交流電気特性計測を実施することにより取得した計測値がヘマタイトの付着状況に対応して変化することに着目した。本態様は洗浄液を採取する必要がなく、付着したヘマタイトの残量有無を判断するという簡易な方法で迅速に化学洗浄の終了を判定することが可能であるという利点を有する。

[0053] 本発明の第1の態様に係る化学洗浄方法では、前記洗浄工程において、前

記洗浄液の酸化還元電位が前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持された状態で、前記洗浄液が前記部材から排出される工程と、前記洗浄液の少なくとも一部が前記部材に対して送給される工程とが繰り返されて、前記領域の近傍で前記洗浄液の液面の高さが移動されながら、前記ヘマタイトが前記部材から除去され、前記排出される工程中に前記部材から排出された前記洗浄液の圧力が計測される計測工程と、前記計測工程で得た前記圧力の変化に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況が判定される判定工程とが行われ、前記送給される工程において、前記洗浄液が所定の周波数で送給量が変化されながら前記部材に送給され、前記判定工程において、前記洗浄液の送給量の変化の波形と前記圧力の変化の波形との位相差が所定値以下であると判定された場合、または、前記位相差の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合、または、前記圧力の変化の波形の周期若しくは振幅が所定値以下であると判定された場合、または、前記周期の変化勾配の変化量若しくは前記振幅の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合に、前記洗浄工程が終了される。

[0054] 本発明の第2の態様に係る化学洗浄装置では、前記薬液供給ラインに設置されるバルブと、前記薬液排出ラインに設置される圧力計測部と、判定部とを更に有し、前記洗浄対象機器の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持して前記洗浄対象機器を洗浄している間に、前記薬液排出ラインを通じて前記部材内の洗浄液の少なくとも一部を前記薬液タンクに向かって排出させることと、前記薬液タンク中の前記洗浄液を前記薬液供給ラインを通じて前記部材に送給させることを繰り返させ、前記ポンプまたは前記バルブが、前記部材に送給する前記洗浄液の送給量を所定の周波数で変化させ、前記圧力計測部が、前記洗浄対象機器を洗浄している間に前記薬液排出ラインを流通する前記洗浄液の圧力を計測し、前記判定部が、前記圧力の変化に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトの除去状況を判定し、前記判定部が、前記洗浄液の送給量の変化の波形と前記圧力の変化の波形との位相差が所定値以下であると判定された場合、または、前記

位相差の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合、または、前記圧力の変化の波形の周期若しくは振幅が所定値以下であると判定された場合、または、前記周期の変化勾配の変化量若しくは前記振幅の変化勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合に、前記洗浄対象機器の洗浄を終了させる。

[0055] 上記態様に係る化学洗浄方法及び化学洗浄装置に依れば、洗浄工程中に洗浄液の排出と送給とを繰り返して液面を移動させることによりヘマタイトが付着した領域で洗浄液に流速が与えられるとともに洗浄液が攪拌されるので、洗浄力が向上するので有利である。

[0056] ヘマタイトの付着状態により、洗浄液と部材との摩擦係数が変化する。本発明者らは、洗浄液の送給時に所定の周波数で送給量を変化させると部材内で洗浄液の液面が振動するが、この振動状況が排出時の洗浄液の圧力変化に反映されることを見出した。本態様のように、周波数と圧力変化との位相差や圧力変化の波形に基づいてヘマタイトの除去を容易に判定することが可能となる。

発明の効果

[0057] 本発明に依れば、従来の化学洗浄方法よりも洗浄液の使用量を削減できるとともに化学洗浄装置の装置構成が簡略化するので、化学洗浄に要するコストを大幅に削減することが可能である。

また、本発明では他の機器に洗浄液が送給されず、洗浄時に水素が発生しないため、化学洗浄と同時に他の作業を行うことが可能である。このため本発明は、従来技術と比較してメンテナンス工期が短縮するという有利な効果を奏する。

更に本発明は、洗浄工程中に計測されるパラメータを用いてヘマタイトの除去状況をモニタリングして洗浄工程終了のタイミングを判定しているので、ヘマタイトを部材表面から確実に除去できる。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]第1実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図2]貫流ボイラの一例の概略図である。

[図3]貫流ボイラの一例の概略図である。

[図4]第1実施形態の化学洗浄方法を説明する概略図である。

[図5]洗浄液浸漬前の水冷壁管断面のSEM写真である。

[図6]化学洗浄後の水冷壁管断面のSEM写真である。

[図7]色変化に基づく洗浄工程の終了判定に用いられる試験片の概略図である。

[図8]色変化に基づく洗浄工程の終了判定方法を説明する図である。

[図9]色変化に基づく洗浄工程の終了判定方法を実施するための化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図10]交流電気特性の計測方法を説明する図である。

[図11]図10に示す交流電気特性計測の回路図である。

[図12]第2実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図13]第3実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図14]第4実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図15]第5実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図16]圧力変化に基づく洗浄工程の終了判定を実施するための化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図17]圧力変化に基づく洗浄工程の終了判定を説明する図である。

[図18]第8実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図19]第9実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

[図20]火力発電システムの概略図である。

発明を実施するための形態

[0059] 本発明の化学洗浄方法及び化学洗浄システムで使用される洗浄液は、中性の除錆剤を含む水溶液である。

中性の除錆剤は、キレート剤、還元剤、またはキレート剤と還元剤の混合剤である。キレート剤は、例えばEDTA、BAPTA、DOTA、EDDS、INN、NTA、DTPA、HEDTA、TTTA、PDPA、DPT

A-OH、HIDA、DHEG、GEDTA、CMGA、EDDSなどのアミノカルボン酸やこれらの塩などのアミノカルボン酸系キレート剤、クエン酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸などのオキシカルボン酸やこれらの塩などのオキシカルボン酸系キレート剤、ATMP、HEDP、NTMP、PBTC、EDTMP等の有機リン酸やこれらの塩などの有機リン系キレート剤である。還元剤は、例えば、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} などの各種金属イオン、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ピロガロールなどの有機化合物、ヒドラジン、水素などである。中性の除錆剤を含む洗浄液は、pHが4～8であり、好ましくはpHが5～7である。

[0060] 中性の除錆剤には腐食抑制剤が添加されていても良い。洗浄液は、所望の洗浄力及び洗浄時間が得られるように、キレート剤、還元剤及び腐食抑制剤の濃度が適切に調整されている。

[0061] また洗浄液は、発泡を防止するための消泡剤を含んでいても良いし、含まなくても良い。本実施形態では公知の消泡剤を使用することができる。

[0062] 以下では火力発電システムを例に挙げて本発明の化学洗浄方法及び化学洗浄装置の実施形態を説明する。但し、本発明は火力発電システムに限定されず、ヘマタイトが付着する他の機器に対しても適用可能である。

[0063] [第1実施形態]

図1は第1実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。図1は、メンテナンス時において火力発電システム1に化学洗浄装置100が設置された場合を示す。火力発電システム1の構成は図20と同じである。火力発電システム1では、貫流ボイラ10の水冷壁管などの伝熱配管内部に粉状スケールであるヘマタイトが付着して伝熱配管の熱伝導率が低下している。従って、伝熱性能の回復のために、貫流ボイラ10が洗浄対象機器となっている。

[0064] 第1実施形態の化学洗浄装置100は、薬液タンク101、薬液タンク101と貫流ボイラ10とを連結する薬液供給ライン102、薬液タンク101と貫流ボイラ10とを連結する薬液排出ライン103、及び、制御部10

4を有する。薬液タンク101は上述の洗浄液を収容する。制御部104は例えばコンピュータである。制御部104は、判定部を含む。

[0065] 図2は貫流ボイラの一例である。図2(a)は貫流ボイラの概略図であり、図2(b)は、図2(a)において丸印Aで囲まれた部分の拡大図である。図2(a)の貫流ボイラ10aは、壁面12aで囲まれた燃焼室11aと、複数の水冷壁管とにより構成される。貫流ボイラ10aの水冷壁管13aは直線状の管が壁面12aに沿って燃焼室11a横断面に対して垂直方向に延在する。複数の水冷壁管13aが壁面12aに沿って水平方向に配列されている。燃焼室11aの下部に下部管寄せ14aが設置され、複数の水冷壁管13aの下端部が下部管寄せ14aに接続する。燃焼室11aの上部に上部管寄せが設置され、複数の水冷壁管13aの上端部が上部管寄せ15aに接続する。

[0066] 図3は貫流ボイラの別の例である。図3(a)は貫流ボイラの概略図であり、図3(b)は、図3(a)において丸印Bで囲まれた部分の拡大図である。図3の貫流ボイラ10bは、水冷壁管の形状が図2の貫流ボイラ10aと異なる。貫流ボイラ10bにおいて、燃焼室11bの下側では複数の水冷壁管13bがスパイラル状に壁面12bに沿って配設される。燃焼室11bの垂直方向途中位置(分岐部16)で水冷壁管13bが複数の管に分岐する。分岐後の水冷壁管13bは直線状であり、壁面12bに沿って燃焼室11a横断面に対して垂直方向上方に延びる。

燃焼室11bの下部に下部管寄せ14bが設置され、複数の水冷壁管13bの下端部が下部管寄せ14bに接続する。燃焼室11bの上部に上部管寄せが設置され、複数の水冷壁管13bの上端部が上部管寄せ15bに接続する。

[0067] 第1実施形態の化学洗浄装置100では、貫流ボイラ10(10a, 10b)の下部管寄せ14a, 14bに薬液供給ライン102及び薬液排出ライン103が接続する。

薬液供給ライン102には、ポンプ105及びバルブV1が設置される。

薬液排出ライン１０３にはバルブＶ２が設置される。ポンプ１０５、バルブＶ１、Ｖ２は制御部１０４に連絡する。

[0068] 水冷壁管の配設方法によりヘマタイトが付着する場所が異なる。ヘマタイトは水冷壁管内でボイラ給水の流速が変化する場所に付着し易い傾向がある。例えば図２の貫流ボイラ１０ａでは燃焼室１１ａ下方に位置する水冷壁管１３ａ内面に、他部よりもヘマタイトが多く付着する。図３の貫流ボイラ１０ｂでは分岐部１６の水冷壁管１３ｂ内面に、他部よりもヘマタイトが多く付着する。

[0069] 第１実施形態の化学洗浄装置１００は更に還元雰囲気調整部を備える。第１実施形態の化学洗浄装置１００において還元雰囲気調整部は還元雰囲気ガス供給部１１０である。図１における還元雰囲気ガス供給部１１０は、還元雰囲気ガス貯留部１１１、給気ライン１１２を備える。化学洗浄装置１００は排気ライン１１３を備える。給気ライン１１２及び排気ライン１１３には、各々バルブＶ３、Ｖ４が設置される。給気ライン１１２及び排気ライン１１３は、貫流ボイラ１０（１０ａ、１０ｂ）の上部管寄せ１５ａ、１５ｂに接続する。バルブＶ３、Ｖ４は制御部１０４に接続する。

[0070] 還元雰囲気ガス貯留部１１１は還元雰囲気ガスを収容するボンベである。還元雰囲気ガスは洗浄液を還元状態に調整するためのガスである。具体的に、還元雰囲気ガスは窒素、アルゴン、蒸気、二酸化炭素、燃焼排ガスなどである。還元雰囲気ガスの純度は高純度ガスである必要はなく、後述する洗浄工程中の洗浄液の酸化還元電位を所定範囲に維持できるものであれば良い。還元雰囲気ガスとして窒素を用いる場合は、還元雰囲気ガス供給部１１０として火力発電システム１に既設される窒素注入設備が利用可能であるし、窒素注入設備を仮設または新設しても良い。還元雰囲気ガスとしての蒸気や燃焼排ガスは、隣接した別の火力発電システムのボイラで発生する蒸気や燃焼排ガスとすることができる。

[0071] 第１実施形態の化学洗浄装置１００を用いて貫流ボイラ内に付着したヘマタイトを洗浄除去する化学洗浄方法を以下で説明する。

本実施形態の化学洗浄方法は例えば、火力発電システムの定期点検時ににおいて、炉内足場を架設する工程や洗浄対象機器（貫流ボイラ１０）以外の機器を工事する工程の期間中に実施される。

本実施形態の化学洗浄方法を実施するに当たり、貫流ボイラ１０と節炭器２６とを連結する配管に設置されるバルブは閉鎖される。

[0072] ＜ガス供給工程＞

制御部１０４はバルブＶ２，Ｖ３を開放する。還元雰囲気ガス（窒素ガスなど）が、還元雰囲気ガス貯留部１１１から給気ライン１１２を介して貫流ボイラ１０の水冷壁管１３ａ，１３ｂに送給される。水冷壁管１３ａ，１３ｂ内の空気が薬液排出ライン１０３を介して系外に排出される。この工程により、貫流ボイラ１０内の水冷壁管１３ａ，１３ｂ内の空気が薬液排出ライン１０３を介して排出される。ガス供給工程により、水冷壁管１３ａ，１３ｂ内が還元雰囲気ガスで充填される。

ガスの置換に十分な時間が経過した後、制御部１０４はバルブＶ２，Ｖ３を閉鎖する。

[0073] ＜洗浄液供給工程＞

制御部１０４はポンプ１０５を起動させるとともにバルブＶ１を開放する。制御部１０４はバルブＶ４を開放する。薬液タンク１０１内の洗浄液が薬液供給ライン１０２を介して貫流ボイラ１０に送給される。これにより、水冷壁管１３ａ，１３ｂ内面が洗浄液に浸漬し、供給された洗浄液に相当する体積の窒素など水冷壁管１３ａ，１３ｂ内のパージガスが排気ライン１１３を介して系外に排出される。

[0074] 本実施形態では貫流ボイラ１０と節炭器２６とを連結する配管のバルブが閉鎖されているため、薬液供給ライン１０２から下部管寄せ１４ａ，１４ｂに供給された洗浄液が節炭器２６に流入することはない。

[0075] 本実施形態では、少なくとも水冷壁管１３ａ，１３ｂ内面のヘマトイトが付着した領域が洗浄液に浸漬される。特に水冷壁管１３ａ，１３ｂ内面で、他の部分よりもヘマトイトが多量に付着した領域は必ず洗浄液に浸漬される

。例えば、図４に示すように、他部よりもヘマタイトが多く付着した領域１７の上方に洗浄液の液面１８が位置するように、制御部１０４が洗浄液を供給する。化学洗浄のコストを考慮すると、洗浄液は複数の水冷壁管１３ａ，１３ｂの上端部（上部管寄せ１５ａ，１５ｂとの接続部）を上限として充填される。本実施形態では洗浄液が貫流ボイラ１０を超えて下流側の気水分離器３０には到達しない。すなわち、本実施形態では洗浄液は洗浄対象機器である貫流ボイラ１０のみに供給される。

[0076] ヘマタイトが付着する領域、特に、他部よりもヘマタイトが多く付着する領域１７の場所が予め特定されることにより、水冷壁管１３ａ，１３ｂの各サイズからヘマタイト付着領域を浸漬することができる洗浄液の必要量が決定できる。制御部１０４は洗浄液の必要量を格納しており、洗浄液供給工程で蒸気必要量に応じた所定量の洗浄液を貫流ボイラ１０に送給する。

[0077] <洗浄工程>

ヘマタイトが付着した領域が洗浄液に浸漬されると、制御部１０４はポンプ１０５を停止するとともにバルブＶ１，Ｖ４を閉鎖する。洗浄液が静置された状態で、ヘマタイトが洗浄液に漬け置きされて洗浄工程が実施される。

漬け置き時間（洗浄時間）はヘマタイトの発生量にも依るが、例えば２４時間以上である。この洗浄工程中は、水冷壁管１３ａ，１３ｂ内の圧力はほとんど変化することがなく、一定である。

[0078] 本実施形態では洗浄工程中に洗浄液が静置されるので、洗浄工程中の洗浄液温度は水冷壁管１３ａ，１３ｂの周辺的环境温度と同程度になる。例えば、水冷壁管１３ａ，１３ｂの周辺的环境温度は２０～４０℃程度である。环境温度は外気温度に近く、洗浄工程中は大きく変化することはないので、洗浄液温度も环境温度とほぼ同程度に維持される。

[0079] ガス供給工程によって水冷壁管１３ａ，１３ｂ内部の空間に還元雰囲気ガスが充填されているため、洗浄工程中の洗浄液は還元状態に維持される。具体的に、洗浄工程中の洗浄液の酸化還元電位は、例えば薬液排出ライン１０３の途中で、酸化還元電位計を用いて計測することができ、その酸化還元電

位は銀－塩化銀電極基準で -0.8 V 以上 -0.4 V 以下に維持される。 pH －電位線図によると、酸化還元電位を -0.4 V 以下とすることで鉄酸化物の溶解反応効率を高まりヘマタイトが洗浄液中に溶解する。一方、酸化還元電位が低くなる程 Fe^0 が生じる。酸化還元電位が -0.8 V 未満になると Fe^0 が生じ、スラッジが沈殿したり水冷壁管 13 a, 13 b に鉄が付着する。

[0080] 酸化還元電位が所定範囲から外れた場合、洗浄液の酸化還元電位を維持するように、還元雰囲気ガスを再充填する。具体的に、バルブ V 2, V 3 が開放される。これにより、還元雰囲気ガス貯留部 111 から還元雰囲気ガスが貫流ボイラ 10 に供給されて洗浄液が薬液排出ライン 103 を介して薬液タンク 101 に送給される。その後、バルブ V 2, V 3 が閉鎖され、バルブ V 1, V 4 が開放されるとともにポンプ 105 が起動することにより、薬液タンク 101 中の洗浄液が貫流ボイラ 10 に送給される。あるいは、バルブ V 1, V 2 が閉鎖された状態でバルブ V 3, V 4 が開放されて、還元雰囲気ガス貯留部 111 から還元雰囲気ガスが貫流ボイラ 10 に供給されて、還元雰囲気ガスが再充填される。

酸化還元電位が所定値から外れた場合に、洗浄液中に上述の還元剤を追加してもよい。具体的に、上記と同様に薬液タンク 101 に洗浄液を戻し、薬液タンク 101 内で還元剤が添加された後に、洗浄液が貫流ボイラ 10 に送給される。

酸化還元電位の維持は、酸化還元電位をモニタリングする制御部 104 からの指示に基づいて自動化されていても良いし、作業員が酸化還元電位の検出と維持とを手動で実施しても良い。

[0081] 図 5, 6 は、実機から採取した水冷壁管で本実施形態の化学洗浄方法の効果を検証した結果である。ヘマタイトが付着した水冷壁管を実機から採取し、上述の洗浄液 ($\text{pH } 5 \sim 7$) に 25°C に維持しながら浸漬 (漬け置き) した。洗浄液の成分はキレート剤が $3 \sim 5$ 重量%、還元剤が $1.5 \sim 2.5$ 重量%の間で適宜条件を選定している。

洗浄液浸漬前の水冷壁管内面は赤色であり、SEM写真（図5）では自己酸化スケール（マグネタイト（ Fe_3O_4 ））とヘマタイトとが確認された。一方、化学洗浄後の水冷壁管内面は黒色であり、SEM写真（図6）では自己酸化スケールのみが確認できた。

[0082] ヘマタイトを用いて洗浄液の洗浄効果を検証した。ヘマタイト粉末を添加した洗浄液（ pH 5～7）を容器に入れ、洗浄液の上方を窒素パージしてから密封した。試験期間中の酸化還元電位は、銀—塩化銀電極基準で -0.8 V ～ -0.4 V の範囲内にあった。洗浄液の成分はキレート剤が3～5重量%、還元剤が1.5～2.5重量%の間で適宜条件を選定している。洗浄液を8時間静置しながら 25°C に保持させた結果、洗浄液が不透明な赤茶色からほぼ透明に変化した。このことは、漬け置きによって洗浄液にヘマタイトが溶解したことを意味する。

[0083] 本実施形態において、洗浄工程の終了は（1）洗浄液中の鉄濃度、（2）ヘマタイト付着部分の色変化、（3）水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、のいずれかに基づいて判定される。

[0084] （1）洗浄液中の鉄濃度に基づく判定

洗浄工程において、所定の時間周期でバルブV2，V3が開放される。還元雰囲気ガスが、還元雰囲気ガス貯留部111から給気ライン112を介して貫流ボイラ10の水冷壁管13a，13bに送給され、水冷壁管13a，13b内の洗浄液が下部管寄せ14a，14bから薬液排出ライン103を介して薬液タンク101に送給される。全ての洗浄液が薬液タンク101に収容されると、バルブV2，V3が閉鎖される。

[0085] <計測工程>

薬液タンク101に回収された洗浄液の一部が採取される。採取された洗浄液を用いて、JIS B8224にて規定される定量分析により、洗浄液中の鉄濃度が計測される。所定の時間周期で取得された鉄濃度が、制御部104の判定部に入力される。

[0086] <判定工程>

洗浄液中の鉄濃度の数値は時間とともに増加し、ヘマタイトが完全に水冷壁管 13 a, 13 b から除去されると濃度は略一定値へと飽和することとなる。判定部は、鉄濃度の時間変化からヘマタイトが溶出して除去される状況を判定する。

[0087] 基礎試験やシミュレーションにより付着したヘマタイトが十分に溶出したことを示す鉄濃度を予想することができる。基礎試験またはシミュレーションで得られた鉄濃度が、ヘマタイトが除去されたことを示す所定濃度（判定基準濃度）として、判定部に格納されていても良い。この場合、判定部が計測工程で計測された鉄濃度が判定基準濃度以上と判定した場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0088] あるいは、鉄濃度の変化量からヘマタイトの除去を判定しても良い。ヘマタイトが十分に溶出されている場合には、計測工程で計測される鉄濃度の計測値と前回計測値との差の単位時間当たりの変化（濃度勾配）が徐々に小さくなる。このことから、濃度勾配の変化量が判定基準として判定部に格納され、判定部が濃度勾配の変化量が所定範囲以内の値となったと判定した場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0089] 例えば、計測工程で時間 T_t における鉄濃度 C_t が計測され、判定部に入力される。判定部は、前回（時間 T_{t-1} ）における鉄濃度 C_{t-1} と、前々回（時間 T_{t-2} ）における鉄濃度 C_{t-2} も格納している。

判定部は、時間 T_t と時間 T_{t-1} との間の鉄濃度の単位時間当たりの濃度勾配 ΔC_t ($= (C_t - C_{t-1}) / (T_t - T_{t-1})$) を取得する。判定部は、前回取得した鉄濃度の単位時間当たりの濃度勾配 ΔC_{t-1} ($= (C_{t-1} - C_{t-2}) / (T_{t-1} - T_{t-2})$) を格納している。

判定部は、今回取得した濃度勾配 ΔC_t と前回取得した濃度勾配 ΔC_{t-1} の変化量 Δd_t を取得する。判定部は、取得した Δd_t が予め格納された判定基準の範囲内である場合に、判定基準に到達したと判定する。例えば、判定基

準は±20%とする。洗浄対象機器10内でのヘマタイトの析出が比較的均一である場合には、判定基準を±10%とすることにより、判定精度を向上させることができる。

[0090] 計測部に最新に入力された鉄濃度が判定基準未滿と判定された場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲よりも大きいと判定された場合は、判定部は制御部104に洗浄工程を継続させる。制御部104は、洗浄液供給工程と同様の工程で、薬液タンク101内の洗浄液を再度に貫流ボイラ10に送給する。

[0091] 本実施形態において、上記計測工程で鉄濃度の計測と同時に洗浄液の酸化還元電位が計測され、洗浄液の酸化還元電位が上述の所定範囲から外れた場合、薬液タンク101中の洗浄液に還元剤が投入されることにより洗浄液の成分調整がなされてもよい。

[0092] (2) 色変化に基づく判定

本判定方法では、(A)ヘマタイトが付着した試験片、(B)水冷壁管、のいずれかの色変化を観測することによって判定される。

[0093] (2-A) 試験片を用いた判定

ヘマタイトが付着した試験片が準備される。

試験片は、図7に示すように軸方向に沿って二分割に切断された水冷壁管であり、内壁面にヘマタイトが付着している。この試験片(切断試験片120)は、洗浄されている貫流ボイラ10(洗浄対象機器)と同程度のヘマタイトが付着しているものである。例えば、以前のメンテナンス時に同一位置から採取された水冷壁管や、類似条件で運用された別のプラントから採取された水冷壁管を切断して試験片が作製される。

試験片は、水冷壁管と同じ材質の板材(板状試験片)であって、一表面に水冷壁管と同程度のヘマタイトが付着したものであっても良い。

また試験片は、上記のように採取された水冷壁管(筒状の試験片であって、上記切断試験片のように軸方向に沿って切断していないもの)であっても良い。

[0094] 本判定では、洗浄工程時に、試験片のヘマタイトが付着している面が洗浄液に浸漬される。

浸漬方法としては、洗浄開始と同時に、複数個の切断試験片または板状試験片が薬液タンク 101 に貯留されている洗浄液中に浸漬される。

この場合、薬液タンク 101 内部に還元雰囲気ガスが送給可能な構成とされて、試験片が浸漬されている間、薬液タンク 101 内部の洗浄液が水冷壁管 13a, 13b と同等の酸化還元電位に調整されることが好ましい。

[0095] 別の浸漬方法として、図 8 のように、切断試験片 120 の切断面に透明板（例えばアクリル製）121 が配置されるとともに、切断試験片 120 の一端面が板材（図 8 では不図示）が配置されることにより形成された空間 122 に、貫流ボイラ 10 に送給された洗浄液と同濃度の除錆剤を含む洗浄液が注入されることにより、ヘマタイトが付着している面が洗浄液に浸漬される。洗浄液の注入は洗浄工程の開始と略同時に行われることが好ましい。

この場合、還元雰囲気ガスにより、切断試験片 120 内に注入された洗浄液の酸化還元電位が水冷壁管 13a, 13b と同等の酸化還元電位に調整されることが好ましい。

[0096] 別の浸漬方法として、図 9 に示すように薬液供給ライン 102 のバルブ V1 上流側にバイパス部 130 が設置され、バイパス部 130 のバイパス管 131 の途中位置に筒状試験片 132 が接続される。洗浄液供給工程においてポンプ 105 が起動されるとともにバルブ V1 が開放されると、薬液供給ライン 102 を通過する洗浄液の一部がバイパス部 130 に流入して、筒状試験片 132 の内壁面が洗浄液に浸漬される。

この場合、ガス供給工程において還元雰囲気ガスがバイパス部 130 にも到達するように供給して、筒状試験片 132 が浸漬されている間の筒状試験片 132 内の洗浄液が水冷壁管 13a, 13b と同等の酸化還元電位に調整されることが好ましい。

[0097] <観測工程>

洗浄工程中に、薬液タンク 101 内の洗浄液に浸漬された試験片の 1 つが

、所定の時間間隔で洗浄液から取り出される。取り出された試験片のヘマタイトが付着した面の色が観測される。観測は、オペレータの目視またはＣＣＤカメラを用いて行われる。目視観察の場合、オペレータは判定部に色変化の判定結果を入力する。ＣＣＤカメラによる観測の場合、計測データが判定部に送信される。

[0098] 図８のようにヘマタイトが付着している面が洗浄液に浸漬された場合は、所定の時間周期で、透明板１２１側から目視またはＣＣＤカメラによる観測が実施される。

[0099] 図９のようにバイパス部１３０を設置した場合は、所定の時間周期で筒状試験片１３２の内壁面がＣＣＤカメラを用いて観測される。具体的に、筒状試験片１３２に観察孔が穿設され、観察孔にＣＣＤカメラへ観測部位からの反射光が入光可能となるようなビューポートが挿入され、洗浄液に浸された内壁面が観測される。計測データが判定部に送信される。

[0100] <判定工程>

ヘマタイトは凡そ赤色であるが、ヘマタイトの除去が進行すると下地である自然酸化層（マグネタイト：凡そ黒色）または下地金属層（凡そ銀色）が露出するので、色調が変化する。

判定部は、ヘマタイト由来の色が観測されない場合に、ヘマタイトが除去されたと判定する。判定部は、制御部１０４に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。判定部は、ヘマタイト由来の色が観測された場合に、制御部１０４に洗浄工程を継続させる。

[0101] 判定部は、計測データ信号のＲＧＢ成分を分離し、Ｒ成分のみを抽出するか、Ｒ成分とＢ成分とを抽出する。判定部は、Ｒ成分の時間変化、または、Ｒ成分とＢ成分との比（Ｒ成分／Ｂ成分）の時間変化からヘマタイトの溶出し除去する状況を判定する。

[0102] 具体的に、判定部は、初期値に対するＲ成分値の比（Ｒ成分計測値／Ｒ成分初期値）、または、初期値に対するＲ成分／Ｂ成分の値の比（（Ｒ成分／Ｂ成分計測値）／（Ｒ成分／Ｂ成分初期値））の判定基準を格納している。

この判定基準は、具体的に $1/5 \sim 1/10$ の範囲内の値である。ヘマタイトの析出状態により R 成分または R 成分 / B 成分の計測値が異なるので、基礎試験において判定基準を定めることが好ましい。

判定部が初期値に対する R 成分値の比、または、初期値に対する R 成分 / B 成分の値の比が判定基準以下である場合に、ヘマタイト由来の色が観測されないと判定する。判定部は、ヘマタイト由来の色が観測されない場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0103] 初期値に対する R 成分値の比、または、初期値に対する R 成分 / B 成分の値の比が判定基準よりも大きい場合は、ヘマタイトが残留していることになるので判定部は制御部 104 に洗浄工程を継続させる。

[0104] (2-B) 水冷壁管を用いた判定

洗浄工程において、所定の時間周期でバルブ V2, V3 が開放される。還元雰囲気ガスが、還元雰囲気ガス貯留部 111 から給気ライン 112 を介して貫流ボイラ 10 の水冷壁管 13a, 13b に送給され、水冷壁管 13a, 13b 内の洗浄液が下部管寄せ 14a, 14b から薬液排出ライン 103 を介して薬液タンク 101 に送給される。全ての洗浄液が薬液タンク 101 に収容されると、バルブ V2, V3 が閉鎖される。

[0105] <観測工程>

水冷壁管 13a, 13b のヘマタイトが付着した領域 17 の近傍において、観察孔が穿設される。観察孔は、水冷壁管 13a, 13b の燃料室 11a, 11b と反対側の面に形成される。観察孔に CCD カメラ用のビューポートが挿入され、内壁面が観測される。

[0106] <判定工程>

(2-A) での説明と同様の工程で、判定部がヘマタイト由来の色からヘマタイトの除去状況を判定し、制御部 104 に洗浄工程の継続または終了を実施させる。

[0107] なお、CCD カメラを用いて判定するために水冷壁管 13a, 13b の面

に形成された観察孔は、化学洗浄が終了した後に溶接などで埋めることで復旧させる。

[0108] (3) 水冷壁管外側からの内部状態の分析結果に基づく判定

本方法では、超音波による肉厚計測または交流電気特性計測によって水冷壁管内部の状態が分析される。

[0109] (3-A) 超音波計測

化学洗浄実施前に、ヘマタイトが付着した領域の水冷壁管外側に超音波探触子を取り付けられる。ヘマタイトが付着する領域は、前回のメンテナンス時に水冷壁管を採取して内壁面を観察することにより特定される。または、化学洗浄実施前に水冷壁管外側で探触子を水流通方向にスキャンさせてヘマタイトが付着した水冷壁管の肉厚を計測することにより特定される。

[0110] <計測工程>

洗浄工程中に所定の時間間隔で水冷壁管の超音波計測が実施される。計測工程で取得された計測値（水冷壁管の厚さ）は、判定部に送信される。

[0111] <判定工程>

ヘマタイトが溶出し除去が進行すると計測値は減少し、ヘマタイトが完全に除去されると超音波による計測値はヘマタイトの付着がない水冷壁管の肉厚として一定になる。判定部は、超音波による計測値の時間変化からヘマタイトの除去状況を判定する。

[0112] 基礎試験やシミュレーションにより、付着したヘマタイトが十分に溶出したことを示す水冷壁管の肉厚を予想することができる。基礎試験またはシミュレーションで得られた肉厚が、ヘマタイトが除去されたことを示す判定基準として判定部に格納されている。この場合、判定部が計測工程で計測された肉厚が判定基準以下になったと判定した場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0113] あるいは、肉厚の計測値の変化量からヘマタイトの除去を判定しても良い。ヘマタイトが十分に溶出されている場合には、計測工程で得られる肉厚値

と前回の計測工程で得られた肉厚値との差が徐々に小さくなる。このことから、単位時間当たりの肉厚の変化の傾きである肉厚変化勾配の変化量が判定基準として判定部に格納され、判定部が肉厚変化勾配の変化量が所定範囲以内の値となったと判定された場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0114] 具体的な判定は、(1) 洗浄液中の鉄濃度に基づく判定で説明した方法と同じ思想で行われる。超音波計測の場合も、判定基準は $\pm 20\%$ とする。また、洗浄対象機器 10 内でのヘマタイトの析出が比較的均一である場合には、判定基準を $\pm 10\%$ とすることにより、判定精度を向上させることができる。

[0115] 計測工程で計測された肉厚値が判定基準に到達していないと判定された場合、または、肉厚変化勾配の変化量が所定範囲よりも大きいと判定された場合は、判定部は制御部 104 に洗浄工程を継続させる。

[0116] (3-B) 交流電気特性計測

化学洗浄実施前に、ヘマタイトが付着した領域の水冷壁管外側に電気特性評価装置 140 が図 10 に示すように設置される。2 本の端子 141 が水冷壁管 13 (13a, 13b) の軸方向に離間して設置され、端子 141 間に LCR メータ 142 が設置される。端子 141 先端間の距離は、水冷壁管 13 (13a, 13b) の直流電気抵抗分と区別しやすいように、1m~5m 程度に設定される。LCR メータ 142 に変えてネットワークアナライザが設置されても良い。

[0117] <計測工程>

洗浄工程中に所定の時間間隔で水冷壁管の交流電気特性計測が実施される。

図 11 は図 10 に示すように電気特性評価装置 140 を設置した場合の回路図である。水冷壁管 13 及び水冷壁管内部の洗浄液は、それぞれ抵抗 R1 及び R3 と表される。ヘマタイトが付着した領域 17 は、抵抗 R2a, R2

b 及びコンデンサ容量 C_1 , C_2 で表される。

[0118] ヘマタイト(酸化物)は抵抗成分である。ヘマタイトの除去が進行すると、ヘマタイトのコンデンサ容量 (C_1 及び C_2) が減少するので、上記回路のリアクタンスが減少する。LCRメータ 141 は、所定の時間間隔で水冷壁管 13 のリアクタンスを計測する。計測工程で取得されたリアクタンスの値は、判定部に送信される。

[0119] <判定工程>

ヘマタイトの除去が進行するとリアクタンスの計測値は減少し、ヘマタイトが完全に除去されると計測されるリアクタンスは一定になる。判定部は、リアクタンスの時間変化からヘマタイトが溶出する除去状況を判定する。

[0120] 基礎試験やシミュレーションにより、付着したヘマタイトが十分に溶出したことを示す水冷壁管のリアクタンスを予想することができる。基礎試験またはシミュレーションで得られたリアクタンスが、ヘマタイトが除去されたことを示す判定基準として判定部に格納されている。この場合、判定部が計測工程で計測されたリアクタンスが判定基準以下になったと判定した場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0121] あるいは、リアクタンスの計測値の変化量からヘマタイトの除去を判定しても良い。ヘマタイトが十分に溶出されている場合には、計測工程で得られるリアクタンスと前回の計測工程で得られたリアクタンスとの差は徐々に小さくなる。単位時間当たりのリアクタンス変化勾配の変化量が判定基準として判定部に格納され、判定部がリアクタンス変化勾配の変化量が所定範囲内の値になったと判定された場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0122] 具体的な判定は、(1) 洗浄液中の鉄濃度に基づく判定で説明した方法と同じ思想で行われる。交流電気特性を計測する場合も、判定基準は $\pm 20\%$ とする。また、洗浄対象機器 10 内でのヘマタイトの析出が比較的均一であ

る場合には、判定基準を $\pm 10\%$ とすることにより、判定精度を向上させることができる。

[0123] 計測工程で計測されたリアクタンスが判定基準に到達していないと判定された場合、または、リアクタンス変化勾配の変化量が所定範囲よりも大きいと判定された場合に、判定部は制御部104に洗浄工程を継続させる。

[0124] <排出工程>

制御部104はバルブV2を開放する。水冷壁管13a, 13b内の洗浄液は下部管寄せ14a, 14bから薬液排出ライン103を介して薬液タンク101に送給されて回収される。これにより、本実施形態の化学洗浄方法が終了する。

回収された洗浄液は除錆剤が残存していれば、洗浄成分（除錆剤の濃度）を再調整して次の化学洗浄に再利用しても良い。

[0125] 上記方法に依れば、中性除錆剤を含む洗浄液を使用しているので、漬け置き状態で洗浄工程が実施されたとしても、洗浄液に浸漬される水冷壁管13a, 13bの内面が腐食することなく、ヘマタイトを洗浄液に溶解することができる。

図5, 6を用いて説明したように、本実施形態では自然酸化スケールであるマグネタイトの層を溶出させてヘマタイトを剥離除去する方法ではないので、スラッジの発生が抑制される。特に火力発電システム1では、貫流ボイラ10の水冷壁管の配管形状が長く複雑なために、スラッジが発生すると配管の途中にスラッジが集積して配管内を閉塞する場合がある。本実施形態のように洗浄液にヘマタイトを溶解させて水冷壁管13a, 13bから除去すれば、化学洗浄後に洗浄液の排出とともに溶出したヘマタイトを排出することができる。従って、例えば本実施形態を採用した火力発電システム1では、フィルタ等のスラッジを除去する設備が不要であるし、スラッジを除去するための別の洗浄などの工程も不要である。

[0126] [第2実施形態]

図12は第2実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第2実施形態の化学洗浄装置200は、第1実施形態と同様に、薬液供給ライン202及び薬液排出ライン203が貫流ボイラ10の下部管寄せ14a, 14bに接続する。薬液供給ライン202及び薬液排出ライン203は薬液タンク201に接続する。貫流ボイラの上部管寄せ15a, 15bに排気ライン213が接続する。

[0127] 化学洗浄装置200は、薬液供給ライン202のポンプ205の下流側に還元雰囲気調整部として還元雰囲気ガス供給部210を備える。還元雰囲気ガス供給部210は制御部204に接続する。

[0128] 第2実施形態の還元雰囲気ガス供給部210はマイクロバブル発生装置である。マイクロバブル発生装置は液体中に気泡を注入する装置である。本実施形態において、液体（洗浄液）に気泡として注入される気体は、第1実施形態で列挙した還元雰囲気ガスである。

[0129] 図12では図示されていないが、図1と同様に貫流ボイラ10に接続される還元雰囲気ガス貯留部及び給気ラインが設置されていても良い。

[0130] 第2実施形態の化学洗浄装置200を用いた化学洗浄方法を以下で説明する。本実施形態においても、化学洗浄方法を実施するに当たり、貫流ボイラ10と節炭器26とを連結する配管に設置されるバルブは閉鎖される。

[0131] <洗浄液供給工程・ガス供給工程>

制御部204はバルブV2を閉鎖する。制御部204はポンプ205及び還元雰囲気ガス供給部210を起動するとともにバルブV1を開放する。薬液タンク201内の洗浄液は薬液供給ライン202を介して還元雰囲気ガス供給部210に搬送される。還元雰囲気ガス供給部210は、洗浄液中に還元雰囲気ガスの気泡を注入する。気泡を含む洗浄液が薬液供給ライン202を介して貫流ボイラ10の水冷壁管13a, 13bに供給される。

[0132] 洗浄液中の気泡は水冷壁管13a, 13b内で洗浄液から放出され、水冷壁管13a, 13b内に供給された洗浄液の上部空間に貯留される。制御部204はバルブV4を開放し、水冷壁管13a, 13b内の空気は排気ライン213を介して系外に放出される。こうして、水冷壁管13a, 13b内

がパージガス雰囲気から還元雰囲気ガスに置換される。

[0133] このように、第2実施形態では、第1実施形態のように独立したガス供給工程が不要であり、水冷壁管13a, 13b内のガスの置換は洗浄液供給工程とともに行なわれる。

[0134] <洗浄工程>

少なくともヘマタイトが付着した領域（特にヘマタイトが他部よりも多く付着した領域17）が洗浄液に浸漬されると、制御部204はポンプ205及び還元雰囲気ガス供給部210を停止するとともにバルブV1, V4を閉鎖する。洗浄液が静置された状態で、ヘマタイトの漬け置き洗浄処理が実施される。本実施形態においても、水冷壁管13a, 13b内の洗浄液は水冷壁管13a, 13bの周辺の環境温度と同程度であり、酸化還元電位が銀－塩化銀電極基準で -0.8 V 以上 -0.4 V 以下に維持される。

[0135] 本実施形態において洗浄工程の終了は、第1実施形態と同様に、（1）洗浄液中の鉄濃度、（2）ヘマタイト付着部分の色変化、（3）水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、のいずれかに基づいて判定される。判定工程においてヘマタイトが溶出し除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部104に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0136] <排出工程>

第1実施形態と同様の工程で水冷壁管13a, 13b内の洗浄液が薬液タンク201に回収される。これにより、本実施形態の化学洗浄方法が終了する。

[0137] 第1及び第2実施形態の化学洗浄方法で消泡剤を含まない洗浄液を使用した場合、洗浄液を水冷壁管13a, 13bに送給することによって洗浄液が発泡し、ヘマタイトが発生した領域に泡状の洗浄液が付着する。ヘマタイトと泡状の洗浄液とが接触する時間が長くなることで、洗浄力が向上する。また、洗浄液を泡状とすることで、洗浄液の使用量が低減する。

[0138] [第3実施形態]

図13は第3実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第3実施形態の化学洗浄装置300は、第1実施形態と同様に、薬液供給ライン302及び薬液排出ライン303が貫流ボイラ10の下部管寄せ14a, 14bに接続する。薬液供給ライン302及び薬液排出ライン303は薬液タンク301に接続する。

[0139] 化学洗浄装置300は、還元雰囲気調整部として還元雰囲気調整剤供給部310を備える。還元雰囲気調整剤供給部310は、還元雰囲気調整剤貯留部311及び還元雰囲気調整剤供給ライン312を備える。還元雰囲気調整剤貯留部311は還元雰囲気調整剤を収容する。還元雰囲気調整剤は例えばヒドラジン、L-アスコルビン酸、硫黄系還元剤等である。

還元雰囲気調整剤供給部310はポンプ305の下流側で薬液供給ライン302に接続する。還元雰囲気調整剤供給ライン312にバルブV5が設置される。バルブV5は制御部304に接続する。

[0140] 図13では図示されていないが、図1と同様に貫流ボイラ10に接続される還元雰囲気ガス貯留部、給気ライン及び排気ラインが設置されていても良い。

[0141] 第3実施形態の化学洗浄装置300を用いて貫流ボイラ内に付着したヘマタイトを洗浄除去する化学洗浄方法を以下で説明する。本実施形態の化学洗浄方法を実施するに当たり、貫流ボイラ10と節炭器26とを連結する配管に設置されるバルブは閉鎖される。

[0142] <洗浄液供給工程>

制御部304はバルブV2を閉鎖する。制御部304はポンプ305を起動するとともにバルブV1, V5を開放する。薬液タンク301内の洗浄液が薬液供給ライン302を通過する間に、還元雰囲気調整剤供給部310から洗浄液中に還元雰囲気調整剤が投入される。還元雰囲気調整剤が投入された洗浄液が貫流ボイラ10の水冷壁管13a, 13bに送給される。

[0143] <洗浄工程>

少なくともヘマタイトが付着した領域が洗浄液に浸漬されると、制御部304はポンプ305を停止するとともにバルブV1, V5を閉鎖する。洗浄

液が静置された状態で、ヘマタイトの漬け置き洗浄処理が実施される。

[0144] 本実施形態においても、水冷壁管 13 a, 13 b 内の洗浄液は水冷壁管 13 a, 13 b の周辺的环境温度と同程度である。還元雰囲気調整剤供給部 310 から洗浄液に還元雰囲気調整剤が投入されることにより、洗浄液の酸化還元電位が銀－塩化銀電極基準で -0.8 V 以上 -0.4 V 以下に維持される。制御部 304 は蒸気酸化還元電位が得られる還元雰囲気調整剤投入量にするために、バルブ V5 の開度を調整する。

[0145] 本実施形態において洗浄工程の終了は、第 1 実施形態と同様に、(1) 洗浄液中の鉄濃度、(2) ヘマタイト付着部分の色変化、(3) 水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、のいずれかに基づいて判定される。判定工程においてヘマタイトが溶出し除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0146] <排出工程>

第 1 実施形態と同様の工程で水冷壁管 13 a, 13 b 内の洗浄液が薬液排出ライン 303 を介して薬液タンク 301 に回収される。これにより、本実施形態の化学洗浄方法が終了する。

[0147] ヘマタイトが大量に付着している場合には、ヘマタイトの溶解による酸化還元電位の変動が大きくなる。本実施形態のように洗浄液に還元雰囲気調整剤を追加投入することにより、酸化還元電位を $-0.8 \sim -0.4\text{ V}$ の範囲内に容易に調整することができる。

[0148] [第 4 実施形態]

図 14 は第 4 実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第 4 実施形態に係る化学洗浄装置 400 は第 1 実施形態の化学洗浄装置と同様に、薬液タンク 401、薬液供給ライン 402、薬液排出ライン 403、制御部 404、ポンプ 405、還元雰囲気ガス供給部 410 として還元雰囲気ガス貯留部 411 及び給気ライン 412、排気ライン 413 を備える。

化学洗浄装置 400 において、薬液供給ライン 402 のポンプ 405 を跨いで循環ループ 406 が設置される。

なお、第2実施形態及び第3実施形態の化学洗浄装置に対しても循環ループを設けることができる。

[0149] 洗浄液供給工程においてポンプ405を通過することにより洗浄液の温度が上昇する。ポンプ405を通過した洗浄液の一部が循環ループ406に流入し、ポンプ405上流側の薬液共有ラインに搬送される。こうすることにより、貫流ボイラ10の水冷壁管13a, 13bに昇温された洗浄液が送給されることになり、第1実施形態乃至第3実施形態よりも高温（具体的に、水冷壁管13a, 13bの周辺の環境温度より高く、環境温度+10℃以下）で洗浄工程が実施される。

[0150] 洗浄工程の温度を高くするほど、洗浄液とヘマタイトとの反応や洗浄液中への溶解が促進される。本実施形態に依れば、昇温設備を設置することなく簡易な構成で洗浄液の昇温を実現することができる。また、環境温度と洗浄液温度の温度差が小さいので、本実施形態の構成では長時間に渡り洗浄液の温度を環境温度よりも高く維持することが可能である。この結果、更に洗浄力を高めることが可能となる。

[0151] 本実施形態においても、第1実施形態と同様の方法で洗浄工程の終了が判定される。

[0152] [第5実施形態]

図15は第5実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第5実施形態に係る化学洗浄装置500は第1実施形態の化学洗浄装置と同様に、薬液タンク501、薬液供給ライン502、薬液排出ライン503、制御部504、ポンプ505、還元雰囲気ガス供給部510として還元雰囲気ガス貯留部511及び給気ライン512、排気ライン513を備える。

化学洗浄装置500は、更に水供給部520を備える構成である。水供給部520は、水タンク521及び水供給ライン522を備える。水タンク521は内部に水を収容する。水供給ライン522には水張ポンプ523及びバルブV6が設置される。水供給ライン522は、下部管寄せ14a, 14bに接続する。

[0153] 第5実施形態の化学洗浄装置500を用いて貫流ボイラ内に付着したヘマタイトを洗浄除去する化学洗浄方法を以下で説明する。本実施形態の化学洗浄方法を実施するに当たり、貫流ボイラ10と節炭器26とを連結する配管に設置されるバルブは閉鎖される。

[0154] <ガス供給工程>

第1実施形態と同様の工程で、還元雰囲気ガス貯留部511から給気ライン512を介して水冷壁管13a, 13b内に還元雰囲気ガスが供給され、水冷壁管13a, 13b内が還元雰囲気ガスで充填される。

[0155] <洗浄液供給工程>

制御部504はポンプ505を起動するとともにバルブV1, V4を開放する。薬液タンク501内の洗浄液が薬液供給ライン502を介して貫流ボイラ10に送給される。

[0156] 所定量の洗浄液が送給された後、制御部504はポンプ505を停止しバルブV1を閉鎖する。次いで、制御部504は、水張ポンプ523を起動するとともにバルブV6を開放する。これにより水タンク521内の水が水供給ライン522を介して貫流ボイラ10の水冷壁管13a, 13bに送給される。

[0157] 洗浄液及び水の流速を調整することにより、洗浄液の層が鉛直方向上側にあり、水の層が鉛直方向下側となり、洗浄液の層と水の層とが少なくとも一部が分離した状態で水冷壁管13a, 13b内の水位が上昇する。本実施形態では、水冷壁管13a, 13b内でヘマタイトが他部よりも多く付着している領域17が洗浄液の層に浸漬するように、制御部504は所定量の洗浄液及び水を、それぞれ薬液タンク501及び水タンク521から水冷壁管13a, 13bに送給する。

[0158] <洗浄工程>

ヘマタイトが他部よりも多く付着した領域17が洗浄液に浸漬されると、制御部504は水張ポンプ523を停止するとともにバルブV4, V6を閉鎖する。洗浄液が静置された状態で、ヘマタイトの漬け置き洗いが実施され

る。本実施形態においても、洗浄工程中の洗浄液温度は水冷壁管 13 a, 13 b の周辺の環境温度と同程度であり、洗浄工程中の洗浄液の酸化還元電位が -0.8 V 以上 -0.4 V 以下（銀－塩化銀電極基準）に維持される。

[0159] 本実施形態では洗浄工程中に洗浄液の層と水の層とが分離した状態を確保する必要がある。このため、洗浄工程の終了は、第 1 実施形態で説明した（2）ヘマタイト付着部分の色変化、（3）水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、のいずれかに基づいて判定される。判定工程においてヘマタイトが溶出して除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0160] <排出工程>

第 1 実施形態と同様の工程で水冷壁管 13 a, 13 b 内の洗浄液が薬液タンク 501 に送給される。これにより、本実施形態の化学洗浄方法が終了する。

薬液タンク 501 に回収された洗浄液は除錆剤濃度が低下している。このため、新たな洗浄液を追加して洗浄液を再利用するか、薬液タンク 501 から洗浄液を排出して廃棄する。

[0161] 本実施形態の方法に依れば、ヘマタイトが他部よりも多く付着した領域 17 が洗浄液に浸漬されて集中的に除去されるので、使用する洗浄液の量を大幅に削減することができるため、洗浄コストを削減することが可能である。

[0162] [第 6 実施形態]

第 6 実施形態の化学洗浄装置は、洗浄液がマイクロカプセルが収容される以外は、第 1 実施形態と同じ構成である。

マイクロカプセルは、上述の洗浄液が水溶性のカプセルに包装されたものである。マイクロカプセルのカプセル材質は、例えばデキストリン、加工でんぷん、ゼラチン、アラビアガム、アルギン酸ソーダ、カラギーナン等の水溶性の高分子である。マイクロカプセルの大きさは例えば直径 0.5 mm ～ 2 mm 程度である。マイクロカプセルは、例えば噴霧乾燥法、スプレークーリング法等により作製される。

[0163] 第6実施形態の化学洗浄装置では、薬液供給ライン102のポンプ105上流側に、マイクロカプセル供給部が設置される。マイクロカプセル供給部はマイクロカプセルを収容するタンクを有している。マイクロカプセルは搬送用液体（例えば水）に分散された状態でタンクに収容される。

[0164] 第6実施形態では、第1実施形態と同様にして、ガス供給工程、洗浄液供給工程、洗浄工程及び排出工程が実施される。第6実施形態の洗浄液供給工程では、マイクロカプセル供給部と薬液供給ライン102とを連結する流路に設置されたポンプの起動によりマイクロカプセルを含む搬送用液体が薬液供給ライン102を流通する洗浄液中に供給され、マイクロカプセルを含む洗浄液が水冷壁管13a, 13bに供給される。水冷壁管13a, 13b内でマイクロカプセルが上方に向かって移動し、液面近傍に堆積する。マイクロカプセルのカプセルが搬送用液体に溶解することで洗浄液が放出され、液面近傍に泡状の洗浄液の層が形成される。特にヘマタイトが他部よりも多く付着した領域17が洗浄液の層に浸漬するように、マイクロカプセルの分散濃度（洗浄液量）及び液面高さ（制御部104が供給する搬送用液体の量）が適宜調整される。

[0165] 本実施形態の方法によれば、ヘマタイトが他部よりも多く発生した領域を洗浄液に容易に浸漬することができるので、使用する洗浄液の量を更に大幅に削減することができ、洗浄コストを更に削減することが可能である。

[0166] なお、第6実施形態は第2実施形態～第5実施形態の化学洗浄方法及び化学洗浄装置に対しても適用可能である。

[0167] [第7実施形態]

第7実施形態に係る化学洗浄方法を、図1の化学洗浄装置100を用いて説明する。第7実施形態の化学洗浄方法では、洗浄工程以外は第1実施形態と同様にして、ガス供給工程、洗浄液供給工程及び排出工程が実施される。

[0168] 第7実施形態の化学洗浄方法における洗浄工程では、ヘマタイトが付着した領域が洗浄液に浸漬されると、制御部104はポンプ105を停止するとともにバルブV1, V4を閉鎖する。

[0169] 制御部 104 はバルブ V2 を開放する。バルブ V2 の開放により洗浄液が薬液排出ライン 103 を介して薬液タンク 101 に戻るように送給されるので、水冷壁管 13a, 13b 内の洗浄液の液面が低下する。次いで制御部 104 は、バルブ V2 を閉鎖するとともにバルブ V1 を開放し、ポンプ 105 を起動させる。これにより、薬液タンク 101 中の洗浄液が薬液供給ライン 102 を介して貫流ボイラ 10 の水冷壁管 13a, 13b に送給されて、水冷壁管 13a, 13b 内の洗浄液の液面が上昇する。制御部 104 は、この洗浄液の排出と送給とを所定の周期で実施する。

[0170] ここでの洗浄液の排出量は洗浄液の一部でも良いし全部でも良い。洗浄液の排出量を変えれば、液面の変化量を変えることができる。洗浄液の排出量、すなわち、液面の変化量は、ヘマトイトが他部よりも多く付着した領域の大きさや洗浄効率等を考慮して適宜設定されることが好ましい。制御部 104 は、液面変化量に対応させて、所定量の洗浄液を排出及び送給する。

また、洗浄液の排出と送給とを繰り返す期間と、静置期間とを周期的に交互に実施されてもよい。

[0171] 洗浄液の排出と送給とを繰り返すと、水冷壁管 13a, 13b 内での液面付近での洗浄液の攪拌が発生するとともに、洗浄液に流速が与えられることになる。この結果、洗浄力が向上し、ヘマトイトの洗浄効率が上昇する。

[0172] 本実施形態において、洗浄工程の終了は、第 1 実施形態と同様に、(1) 洗浄液中の鉄濃度、(2) ヘマトイト付着部分の色変化、(3) 水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、のいずれかに基づいて判定される。判定工程においてヘマトイトが除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0173] 更に本実施形態では、(4) 圧力変化に基づいて洗浄工程の終了が判定されても良い。

(4) 圧力変化に基づく判定

圧力変化信号に基づく判定では、図 16 に示すように、薬液排出ライン 103 の途中位置に圧力計 150 が設置される。

[0174] 上記の洗浄工程における送給工程時に、ポンプ105の回転数またはバルブV1の開度を所定の周波数で増減させる。こうすることにより、洗浄液の送給量が所定の周波数で増減するので、水冷壁管13a, 13b内で洗浄液の液面が振動する。

[0175] <計測工程>

上記の洗浄工程における排出工程で、圧力計150は薬液排出ライン103を通過する洗浄液の圧力を計測する。圧力値は判定部に送信される。

[0176] <判定工程>

送給工程により洗浄液の液面が振動すると、排出工程で圧力計150で計測される圧力は液面の振動状況を反映して周期的に変化する。この圧力の変化は、ヘマタイトの付着状況により変動する。すなわち、洗浄によりヘマタイトの除去が進行すると、洗浄液とヘマタイトとの摩擦係数が変化するために、圧力変化が経時的に変動する。ヘマタイトが水冷壁管から除去されると、送給工程での洗浄液送給の周波数と、排出工程での圧力変化の周波数とが一致する。このため、送給工程時の周期的な洗浄液送給の位相と、排出工程時の圧力変化の位相との差が一定になる。

[0177] 判定工程は以下の2通りのステップのいずれかで実施される。

(ステップ4-A)

判定部は、図17に例示されるように、送給工程時における送給量の波形、及び、計測工程で取得された圧力値の変化の波形を取得する。判定部は、送給量の波形と圧力変化の波形とを比較してヘマタイトが溶出する除去状況を判定する。

[0178] 具体的に、付着したヘマタイトが十分に溶出した場合における送給量の波形の位相と圧力変化の波形の位相との差（位相差、図17中に図示）を、基礎試験やシミュレーションにより予想することができる。基礎試験またはシミュレーションで得られた位相差が、ヘマタイトが除去されたことを示す判定基準として判定部に格納されている。この場合、判定部が計測工程で計測された位相差が判定基準以下になったと判定した場合に、ヘマタイトが溶出

して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0179] あるいは、位相差の変化量からヘマタイトの除去を判定しても良い。ヘマタイトが十分に溶出されている場合には、得られる位相差と前回得られた位相差との差は徐々に小さくなる。単位時間当たりの位相差の変化の傾きである位相差変化勾配の変化量が判定基準として判定部に格納され、判定部が位相差変化勾配の変化量が所定範囲内の値になったと判定された場合に、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0180] 具体的な判定は、(1) 洗浄液中の鉄濃度に基づく判定で説明した方法と同じ思想で行われる。位相差を用いて判定する場合も、判定基準は $\pm 20\%$ とする。また、洗浄対象機器 10 内でのヘマタイトの析出が比較的均一である場合には、判定基準を $\pm 10\%$ とすることにより、判定精度を向上させることができる。

[0181] 位相差が判定基準より大きいと判定された場合、または、位相差変化勾配の変化量が所定範囲よりも大きいと判定された場合は、判定部は制御部 104 に洗浄工程を継続させる。

[0182] (ステップ 4-B)

判定部は、計測工程で取得された圧力値の変化の波形を取得し、波形の周期や振幅などの経時変化からヘマタイトの除去状況を判定する。

[0183] 具体的に、付着したヘマタイトが十分に溶出した場合における圧力値の波形の周期や振幅が、基礎試験やシミュレーションにより予想される。基礎試験またはシミュレーションで得られた周期または振幅が、ヘマタイトが除去されたことを示す判定基準として判定部に格納されている。この場合、周期または振幅が判定基準以下になったと判定した場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0184] あるいは、周期または振幅の変化量からヘマタイトの除去を判定しても良い。ヘマタイトが十分に溶出されている場合には、計測工程により得られた

周期または振幅の変化量と前回得られた周期または振幅の変化量のとの差は徐々に小さくなる。単位時間当たりの周期変化または振幅変化の傾きである周期変化勾配または振幅変化勾配の変化量が判定基準として判定部に格納され、判定部が周期変化勾配の変化量または振幅変化勾配の変化量が所定範囲内の値になったと判定された場合に、ヘマタイトが溶出して除去されたとして、判定部は制御部 104 に洗浄工程を終了させ、後述の排出工程を実施させる。

[0185] 具体的な判定は、(1) 洗浄液中の鉄濃度に基づく判定で説明した方法と同じ思想で行われる。周期または振幅を用いて判定する場合も、判定基準は $\pm 20\%$ とする。また、洗浄対象機器 10 内でのヘマタイトの析出が比較的均一である場合には、判定基準を $\pm 10\%$ とすることにより、判定精度を向上させることができる。

[0186] 周期または振幅が判定基準より大きいと判定された場合、または、周期変化勾配の変化量若しくは振幅変化勾配の変化量が所定範囲よりも大きいと判定された場合は、判定部は制御部 104 に洗浄工程を継続させる。

[0187] なお、本実施形態の化学洗浄方法は、第 2 実施形態～第 4 実施形態の化学洗浄装置を用いた場合にも適用可能である。

[0188] [第 8 実施形態]

図 18 は第 8 実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第 8 実施形態に係る化学洗浄装置 600 は第 1 実施形態の化学洗浄装置と同様に、薬液タンク 601、薬液供給ライン 602、薬液排出ライン 603、制御部 604、ポンプ 605、還元雰囲気ガス供給部 610 として還元雰囲気ガス貯留部 611 及び給気ライン 612、排気ライン 613 を備える。化学洗浄装置 600 は更に、薬液排出ライン 603 にポンプ 606 を備える。薬液排出ライン 603 には、薬液排出ライン 603 を流通する洗浄液の圧力を計測する圧力計が設置されていても良い。

第 8 実施形態に係る化学洗浄方法を、図 18 を用いて説明する。第 8 実施形態の化学洗浄方法では、洗浄工程以外は第 1 実施形態と同様にして、ガス

供給工程、洗浄液供給工程及び排出工程が実施される。

- [0189] 第8実施形態の化学洗浄方法における洗浄工程では、ヘマタイトが付着した領域が洗浄液に浸漬されると、制御部604は薬液供給ライン602のポンプ605を停止するとともにバルブV1、V4を閉鎖する。
- [0190] 制御部604はバルブV2、V3を開放するとともにポンプ606を作動させる。バルブV3の開放により還元雰囲気ガス貯留部111から給気ライン112を介して貫流ボイラ10の水冷壁管13a、13bに還元雰囲気ガスが送給され、洗浄液液面上部の空間内のガス圧力が上昇する。同時に、バルブV2の開放とポンプ606の起動により、水冷壁管13a、13b内部の洗浄液が薬液排出ライン603を介して薬液タンク601に送給され、水冷壁管13a、13b内の洗浄液の液面が低下する。
- [0191] 次に制御部604は、バルブV2、V3を閉鎖するとともにバルブV1、V4を開放する。制御部はポンプ606を停止させ、ポンプ605を起動させる。これにより、薬液タンク601中の洗浄液が薬液供給ライン602を介して貫流ボイラ10の水冷壁管13a、13bに送給されて、水冷壁管13a、13b内の洗浄液の液面が上昇する。
- [0192] ガスによる洗浄液液面の加圧とポンプを用いた洗浄液の排出を利用するので、第7実施形態に比べて洗浄液排出時の流速が高く、水冷壁管13a、13b内での液面付近での洗浄液が攪拌されやすい。このため、第7実施形態よりも洗浄力が向上し、ヘマタイトの洗浄効率が上昇する。
- [0193] 本実施形態において、洗浄工程の終了は、第7実施形態と同様に、(1) 洗浄液中の鉄濃度、(2) ヘマタイト付着部分の色変化、(3) 水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、(4) 圧力変化信号、のいずれかに基づいて判定される。判定工程においてヘマタイトが除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部104に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。
- [0194] 本実施形態の化学洗浄装置及び化学洗浄方法は、第2実施形態～第4実施形態に対して薬液排出ラインにポンプを設置する場合にも適用可能である。

[0195] [第9実施形態]

図19は第9実施形態に係る化学洗浄装置を説明する概略図である。

第9実施形態に係る化学洗浄装置700は第1実施形態の化学洗浄装置と同様に、薬液タンク701、薬液供給ライン702、薬液排出ライン703、制御部704、ポンプ705、還元雰囲気ガス供給部710として還元雰囲気ガス貯留部711及び給気ライン712、排気ライン713を備える。化学洗浄装置700は更に循環ライン720を備える。

なお、第2実施形態～第4実施形態の化学洗浄装置に対しても同様の循環ラインを設置することが可能である。

[0196] 循環ライン720は、貫流ボイラ的一端側として下部管寄せ14a, 14bと、他端側として上部管寄せ15a, 15bとに接続する。循環ライン720の途中位置に循環ポンプ721が設置される。循環ライン720及び循環ポンプ721は仮設として設置されても良い。

循環ポンプ721の下流側に抜き出し部722が設置される。

[0197] 洗浄液の循環方向は特に限定されない。図19の構成では水冷壁管13a, 13b内を下から上に向かって洗浄液が流通するように循環されるが、上から下に向かって洗浄液が流通するように循環される構成としても良い。

[0198] 本実施形態では洗浄液の温度は環境温度付近であり、また循環流量も洗浄工程の間に少なくとも1回は循環する程度の小流量でよい。従って、循環ポンプ721の吐出し圧力は低くても良い。

[0199] 第9実施形態の化学洗浄装置700を用いた化学洗浄方法を以下で説明する。第9実施形態の化学洗浄方法では、第1実施形態と同様にして、ガス供給工程及び排出工程が実施される。

[0200] <洗浄液供給工程>

制御部704はポンプ705を起動させるとともにバルブV1, V4を開放する。薬液タンク701内の洗浄液が薬液供給ライン702を介して貫流ボイラ10に送給される。第9実施形態では、貫流ボイラ10内の下部管寄せ、水冷壁管、上部管寄せ、及び循環ライン720の全てに洗浄液が供給さ

れる。制御部 704 は下部管寄せ、水冷壁管、上部管寄せ、及び循環ライン 720 の全てを浸漬できる洗浄液量を格納しており、洗浄液供給工程で所定量の洗浄液を貫流ボイラ 10 に送給する。

[0201] ここで、貫流ボイラ 10 と気水分離器 30 とを連結する配管に設置されるバルブは閉鎖される。こうすることにより洗浄液が貫流ボイラ 10 の下流側で隣接する機器である気水分離器 30 に洗浄液が流入することを防止できる。

[0202] <洗浄工程>

所定量の洗浄液が貫流ボイラ 10 に送給されると、制御部 704 はポンプ 705 を停止するとともにバルブ V1, V4 を閉鎖する。次いで制御部 704 は循環ポンプ 721 を起動する。循環ポンプ 721 の起動により、洗浄液が下部管寄せ 14a, 14b、水冷壁管 13a, 13b、上部管寄せ 15a, 15b 及び循環ライン 720 を通過する。すなわち、本実施形態では貫流ボイラ 10 に隣接する他の機器（節炭器 26、気水分離器 30）に洗浄液が流入することなく循環される。循環は、洗浄工程期間中に洗浄液が貫流ボイラ 10 ～循環ライン 720 の間を少なくとも 1 周回るだけの流量で実施される。

[0203] なお、循環ポンプ 721 の回転数を所定の周期で増減させても良い。こうすることにより、水冷壁管 13a, 13b 内部を流通する洗浄液の流速が変動し、洗浄能力が更に向上する。

[0204] また、循環ポンプ 721 を通過する際に洗浄液が昇温される。このため、例えば第 1 実施形態のように洗浄工程中に洗浄液を静置した場合と比較して高い温度（具体的に、水冷壁管 13a, 13b の周辺の環境温度より高く、環境温度 + 10℃ 以下）で洗浄工程が実施される。

[0205] 洗浄工程中において洗浄液の流通路（下部管寄せ 14a, 14b、水冷壁管 13a, 13b、上部管寄せ 15a, 15b 及び循環ライン 720）は閉空間を構成するので、洗浄工程中の洗浄液の酸化還元電位は -0.8V 以上 -0.4V 以下（銀-塩化銀電極基準）に維持される。

[0206] 本実施形態において洗浄工程の終了は、第1実施形態と同様に、(1) 洗浄液中の鉄濃度、(2) ヘマタイト付着部分の色変化、(3) 水冷壁管外側からの内部状態の分析結果、(4) 圧力変化のいずれかに基づいて判定される。

(1) 洗浄液中の鉄濃度による判定の場合は、第1実施形態のように薬液タンク701に洗浄液が回収されて鉄濃度が測定されても良い。または、循環ライン720を通過する洗浄液の一部が抜き出し部722から採取されて、鉄濃度測定に供されてもよい。

[0207] (4) 圧力変化に基づく判定の場合は、第7実施形態と同様に循環ライン720に圧力計が設置される。循環ポンプ721の回転数を所定の周波数で増減させる運用を行い、循環ライン720に設置された圧力計で計測される圧力値を用いて、第7実施形態で説明したのと同様の思想で、判定部がヘマタイトが溶出する除去状況を判定する。

[0208] 判定工程においてヘマタイトが除去されたことを判定部が判定すると、判定部は制御部104に洗浄工程を終了させ、排出工程を実施させる。

[0209] 本実施形態に依れば、洗浄液に流速が与えられ、洗浄液が攪拌され、更に洗浄工程中に洗浄液が加熱されるため、循環ラインを設けない第1実施形態よりも洗浄力が向上し、ヘマタイトの洗浄効率が上昇する。

符号の説明

[0210] 1 火力発電システム

10, 10a, 10b 貫流ボイラ

11a, 11b 燃焼室

12a, 12b 壁面

13, 13a, 13b 水冷壁管

14a, 14b 下部管寄せ

15a, 15b 上部管寄せ

16 分岐部

100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 化学洗浄装置

101, 201, 301, 401, 501, 601, 701 薬液タンク
102, 202, 302, 402, 502, 602, 702 薬液供給ライン
103, 203, 303, 403, 503, 603, 703 薬液排出ライン
104, 204, 304, 404, 504, 604, 704 制御部
105, 205, 305, 405, 505, 605, 606, 705 ポンプ
110, 210, 410, 510, 610, 710 還元雰囲気ガス供給部
111, 411, 511, 611, 711 還元雰囲気ガス貯留部
112, 412, 512, 612, 712 給気ライン
113, 213, 413, 513, 613, 713 排気ライン
120 切断試験片
121 透明板
122 空間
130 バイパス部
131 バイパス管
132 筒状試験片
140 電気特性評価装置
150 圧力計
310 還元雰囲気調整剤供給部
311 還元雰囲気調整剤貯留部
312 還元雰囲気調整剤供給ライン
406 循環ループ
520 水供給部
521 水タンク
522 水供給ライン
523 水張ポンプ

7 2 0 循環ライン

7 2 1 循環ポンプ

7 2 2 抜き出し部

請求の範囲

- [請求項1] キレート剤、還元剤、または、前記キレート剤と前記還元剤との混合物である除錆剤を含む洗浄液が、ヘマタイトが付着した部材を有する洗浄対象機器に供給される洗浄液供給工程と、
- 前記部材中の少なくとも前記ヘマタイトが付着した領域が前記洗浄液に浸漬され、前記洗浄液の酸化還元電位が前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持されて、前記ヘマタイトが前記部材から除去される洗浄工程とを有し、
- 前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤、オキシカルボン酸系キレート剤及び有機リン系キレート剤のいずれかであり、
- 前記還元剤が、金属イオン、亜硫酸塩、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ピロガロール、ヒドラジン、水素のいずれかであり、
- 前記洗浄液のpHが4～8の範囲内である化学洗浄方法。
- [請求項2] 前記値が銀－塩化銀電極基準で－0.8V以上－0.4V以下の範囲内に維持されて前記洗浄工程が実施される請求項1に記載の化学洗浄方法。
- [請求項3] 前記洗浄対象機器に還元雰囲気ガスが供給されることによって前記値が調整される請求項1または請求項2に記載の化学洗浄方法。
- [請求項4] 前記洗浄工程中の前記洗浄液の温度が、前記部材の周辺的环境温度以上前記环境温度よりも10℃高い温度以下の範囲内である請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の化学洗浄方法。
- [請求項5] 前記洗浄液が静置した状態で前記領域が前記洗浄液に浸漬される請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の化学洗浄方法。
- [請求項6] 前記洗浄工程中に、前記洗浄液が前記部材から排出される工程と、排出された前記洗浄液が前記部材に送給される工程とを繰り返して、前記領域の近傍で前記洗浄液の液面の高さを移動させる請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の化学洗浄方法。
- [請求項7] 前記洗浄工程中に、前記洗浄液が前記部材に通過して前記部材の上

流側端部から排出され、排出された前記洗浄液が、前記部材の下流側端部に直接的に循環される請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の化学洗浄方法。

- [請求項8] 前記洗浄液中の鉄濃度が計測される計測工程と、
 前記鉄濃度に基づいて前記部材からの前記ヘマトイトの除去状況が判定される判定工程とを更に有し、
 前記洗浄工程中に前記洗浄液が前記洗浄対象機器から排出され、前記計測工程で排出された前記洗浄液中の鉄濃度が計測され、
 前記判定工程において前記鉄濃度が所定濃度以上と判定された場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定された場合に、前記洗浄工程が終了される請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の化学洗浄方法。

- [請求項9] ヘマトイトスケールが付着した部材を有する洗浄対象機器を化学洗浄するための化学洗浄装置であって、
 キレート剤、還元剤、または、前記キレート剤と前記還元剤との混合物であり、前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤、オキシカルボン酸系キレート剤及び有機リン系キレート剤のいずれかであり、前記還元剤が、金属イオン、亜硫酸塩、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ピロガロール、ヒドラジン、水素のいずれかである除錆剤を含み、pH が 4 ～ 8 の範囲内である洗浄液を収容する薬液タンクと、
 前記洗浄対象機器と前記薬液タンクとを連結し、前記部材に前記洗浄液を供給する薬液供給ラインと、
 前記薬液供給ラインに設置されるポンプと、
 前記洗浄対象機器と前記薬液タンクとを連結し、前記洗浄液を前記部材から排出する薬液排出ラインと、
 前記部材中の少なくとも前記ヘマトイトが付着した領域を前記洗浄液に浸漬させる手段と、

洗浄中の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持する手段とを備え、

前記薬液タンク、前記薬液供給ライン及び前記ポンプが、前記部材に前記洗浄液を供給する手段である化学洗浄装置。

[請求項10] 前記値を、銀－塩化銀電極基準で－0.8 V以上－0.4 V以下の範囲内の値に調整する還元雰囲気調整部を備える請求項9に記載の化学洗浄装置。

[請求項11] 前記還元雰囲気調整部が、前記洗浄対象器に還元雰囲気ガスを供給する請求項9または請求項10に記載の化学洗浄装置。

[請求項12] 前記部材に供給された前記洗浄液の温度が、前記部材の周辺的环境温度以上前記環境温度よりも10℃高い温度以下の範囲内である請求項9乃至請求項11のいずれかに記載の化学洗浄装置。

[請求項13] 前記ポンプを挟んで上流側の前記薬液供給ラインと下流側の前記薬液供給ラインとを連結する循環ループを更に備え、

前記ポンプを通過した前記洗浄液の一部が前記循環ループを介して前記ポンプの上流側に搬送される請求項9乃至請求項12のいずれかに記載の化学洗浄装置。

[請求項14] 洗浄中に、前記部材への前記洗浄液の供給及び前記部材からの前記洗浄液の排出を停止して、前記洗浄液を静置させる請求項9乃至請求項13のいずれかに記載の化学洗浄装置。

[請求項15] 水を収容する水タンクと、前記水タンクと前記洗浄対象機器とを連結する水供給ラインと、前記水供給ラインに設置される水張ポンプとを備える水供給部を更に備える請求項9乃至請求項14のいずれかに記載の化学洗浄装置。

[請求項16] 洗浄中に、前記薬液排出ラインを通じて前記部材内の洗浄液を前記薬液タンクに向かって排出させることと、前記薬液供給ラインを通じて前記薬液タンク中の前記洗浄液を前記部材に送給させることとを繰り返させる請求項9乃至請求項12のいずれかに記載の化学洗浄装置

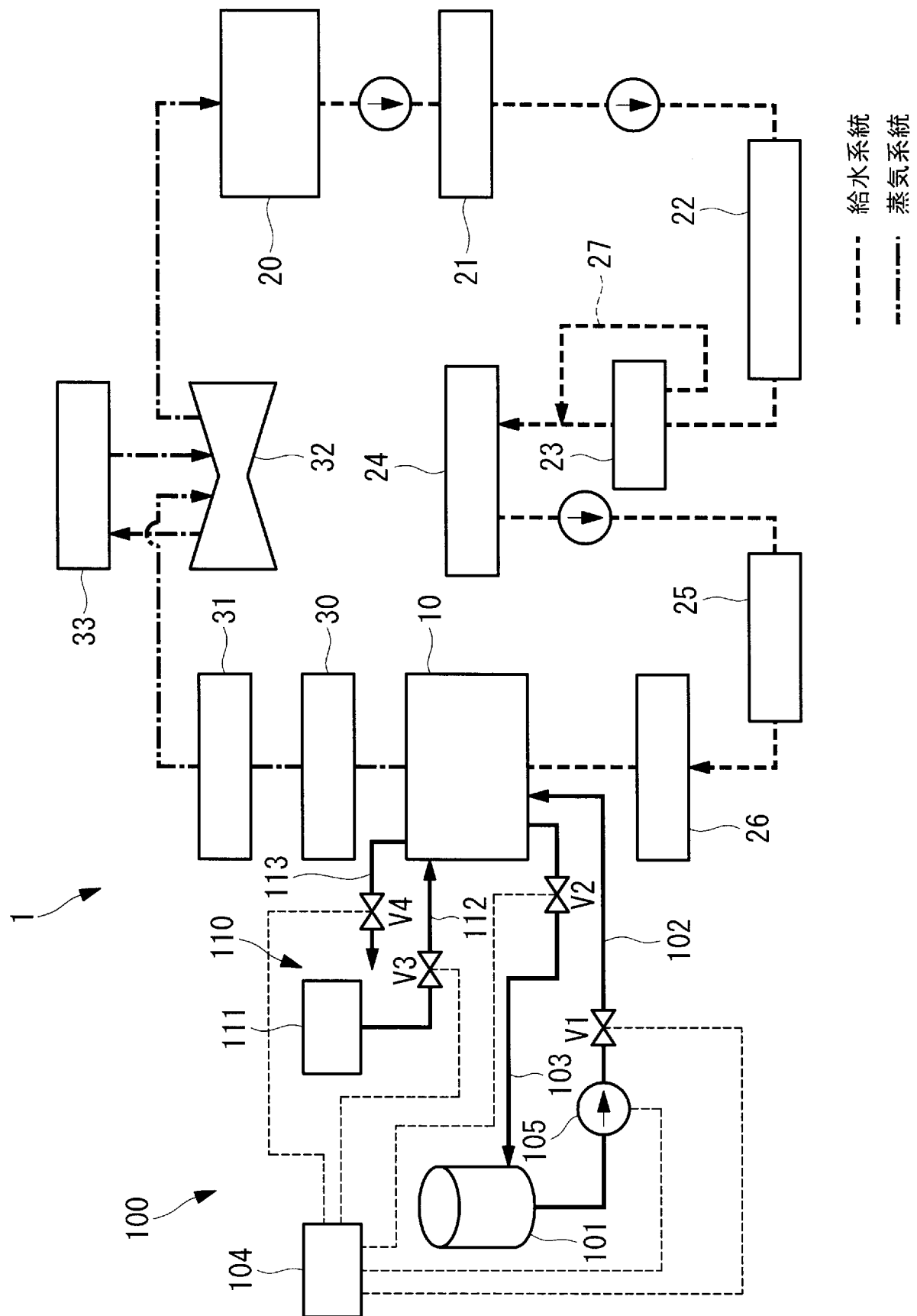
。

[請求項17] 前記部材の上流側端部と下流側端部とを連絡する循環ラインと、前記循環ラインに設置される循環ポンプとを備える循環部を有し、

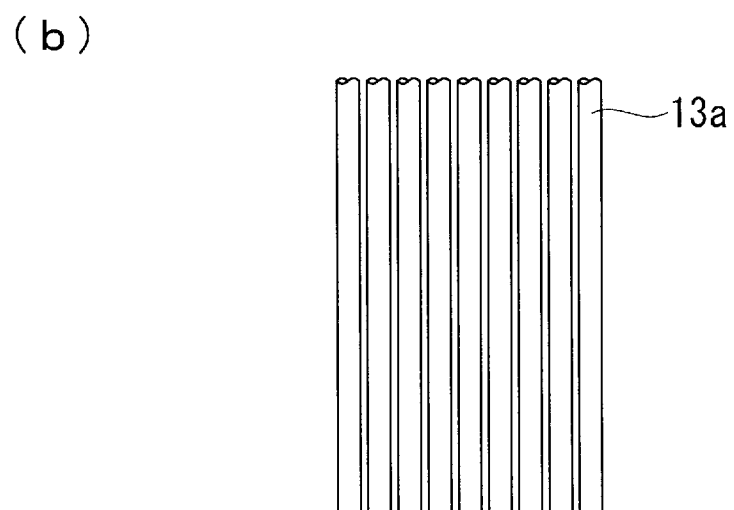
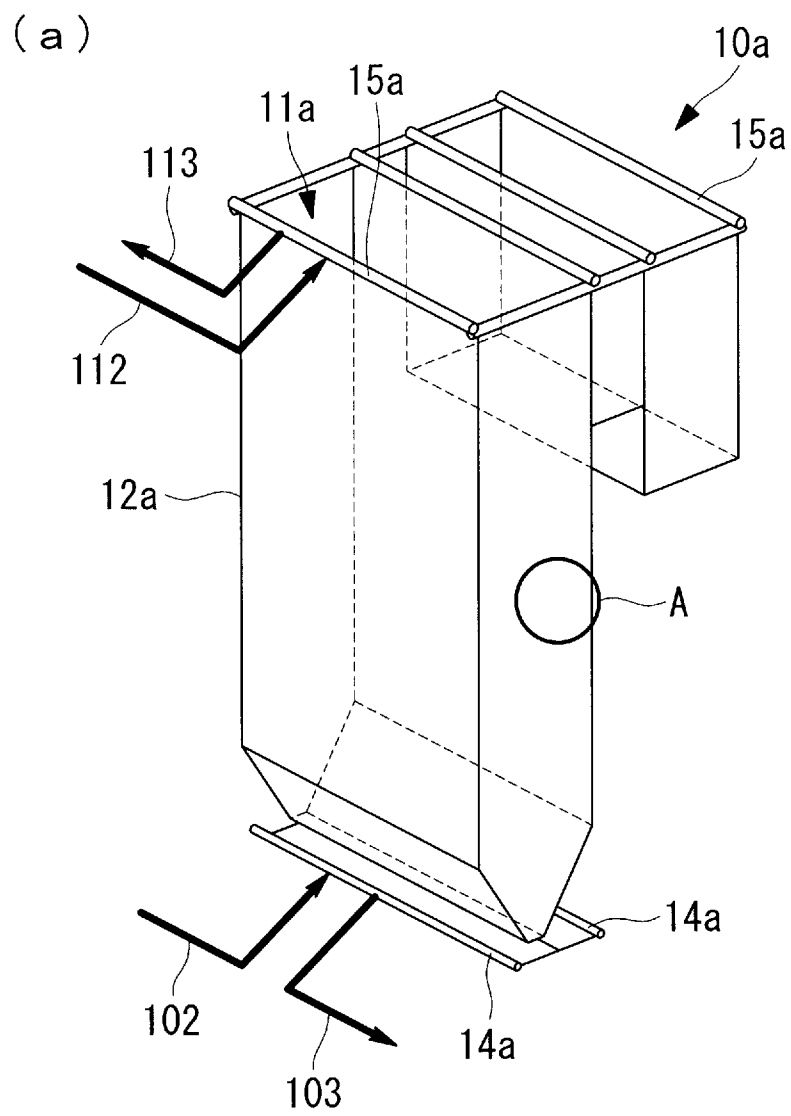
洗浄中に前記循環ラインを通じて、前下流側端部から排出された前記洗浄液を前記上流側端部に循環させる請求項9乃至請求項12のいずれかに記載の化学洗浄装置。

[請求項18] 前記洗浄対象機器の前記洗浄液の酸化還元電位を前記洗浄液に前記ヘマタイトが溶出する値に維持して前記洗浄対象機器を洗浄している間に、前記洗浄対象機器から排出された前記洗浄液中の鉄濃度に基づいて前記部材からの前記ヘマタイトが溶出する除去状況を判定し、前記鉄濃度が所定濃度以上と判定した場合、または、濃度勾配の変化量が所定範囲内の値であると判定した場合に前記洗浄対象機器の洗浄を終了させる判定部を更に備える請求項9乃至請求項12のいずれかに記載の化学洗浄装置。

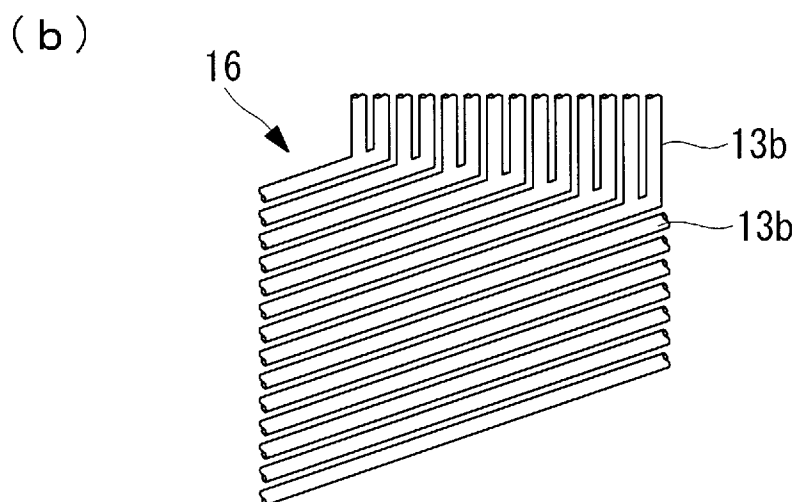
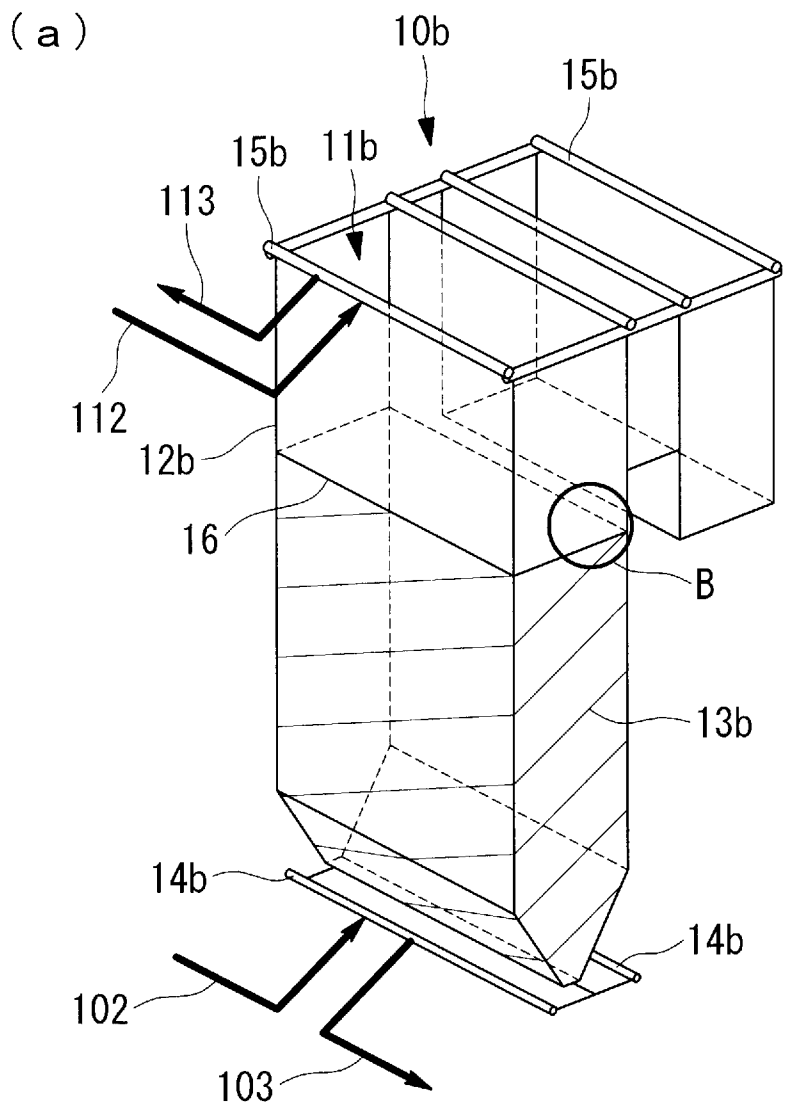
[図1]



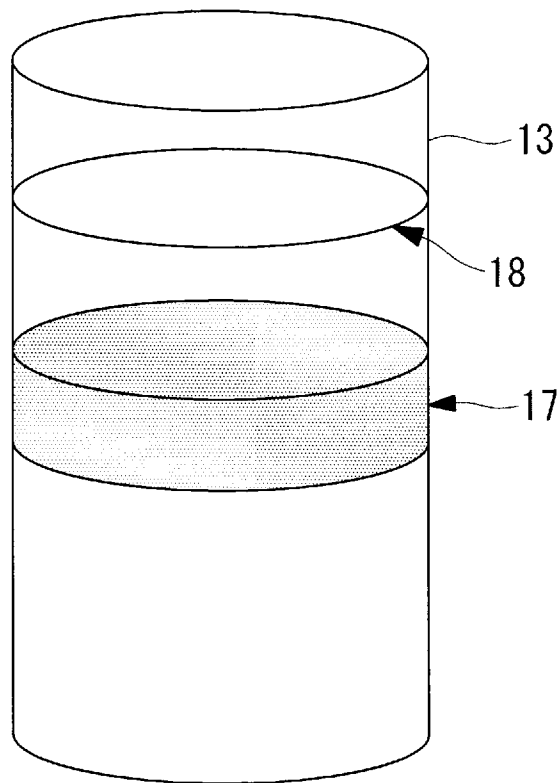
[図2]



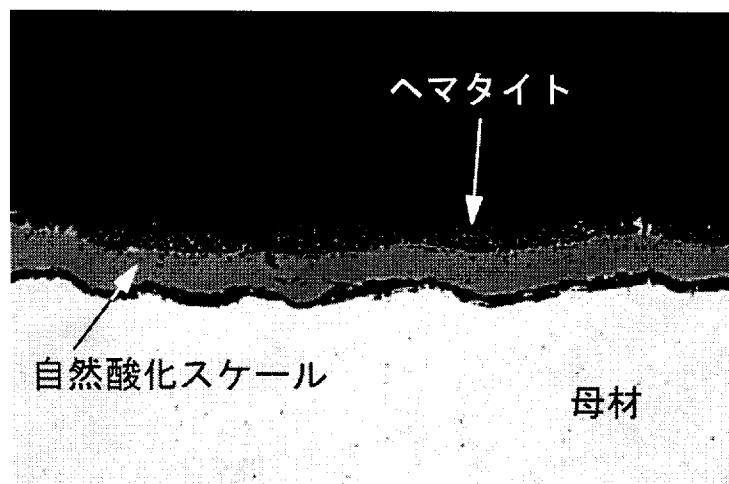
[図3]



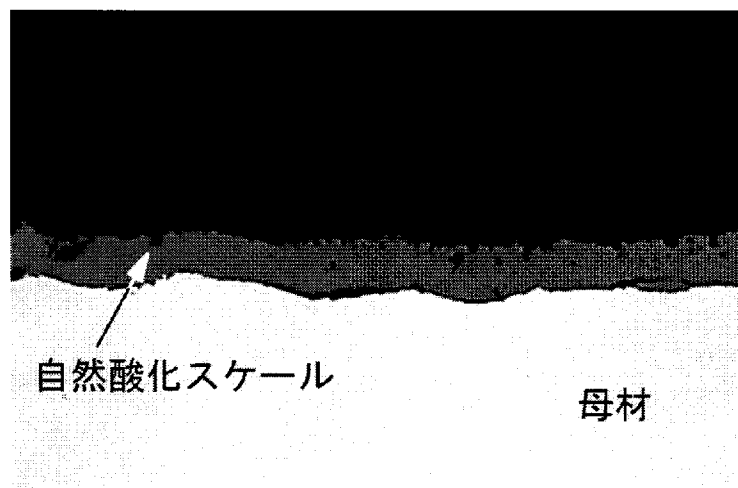
[図4]



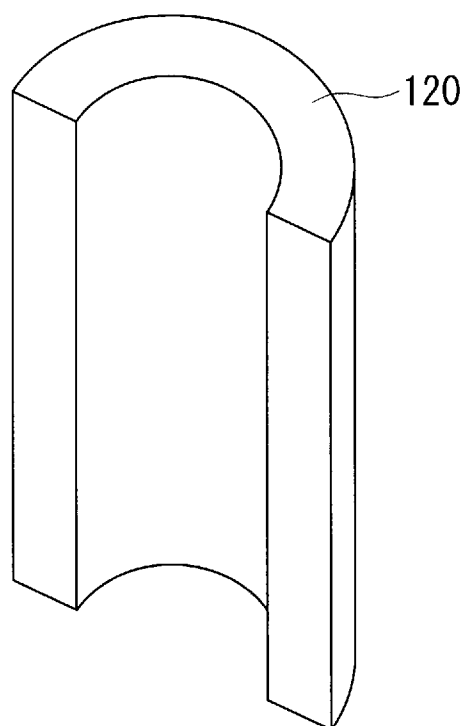
[図5]



[図6]

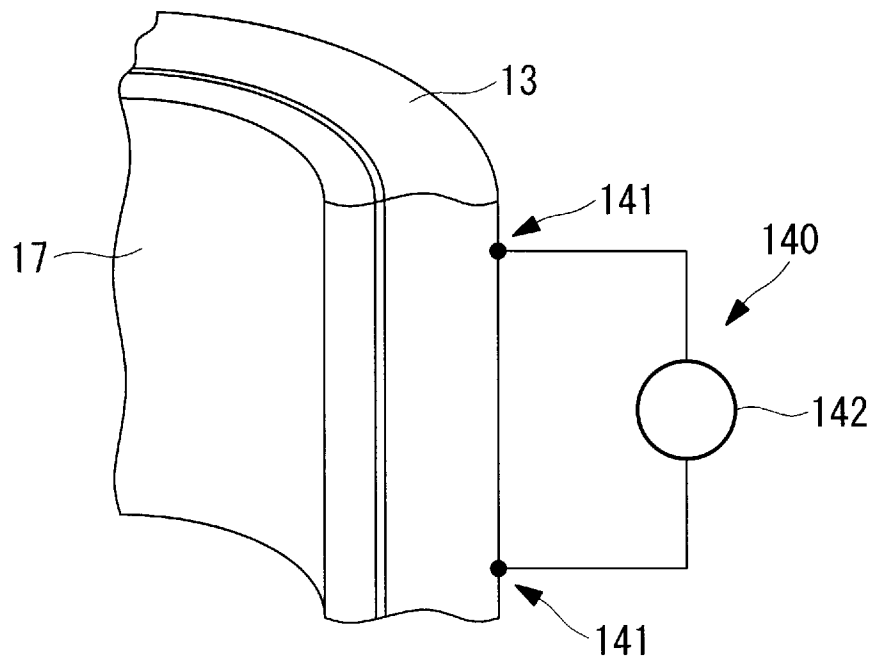


[図7]

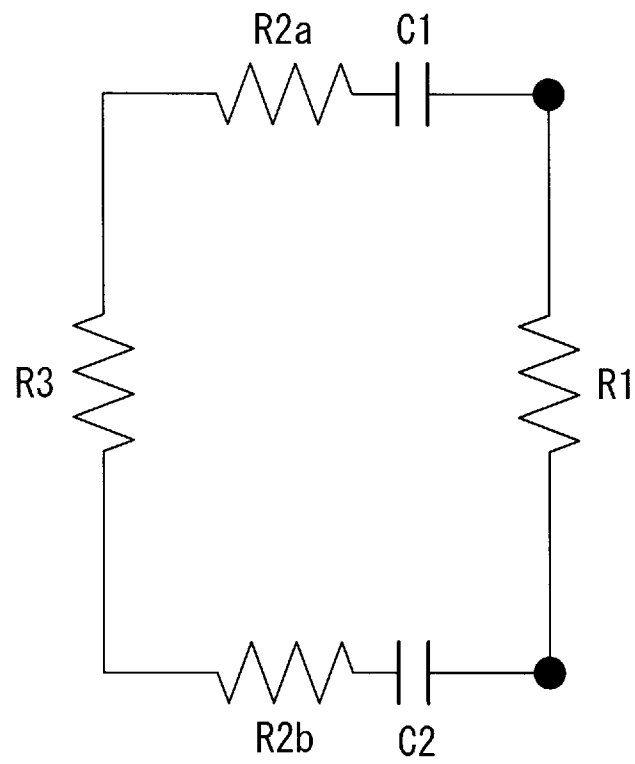


[illegible]

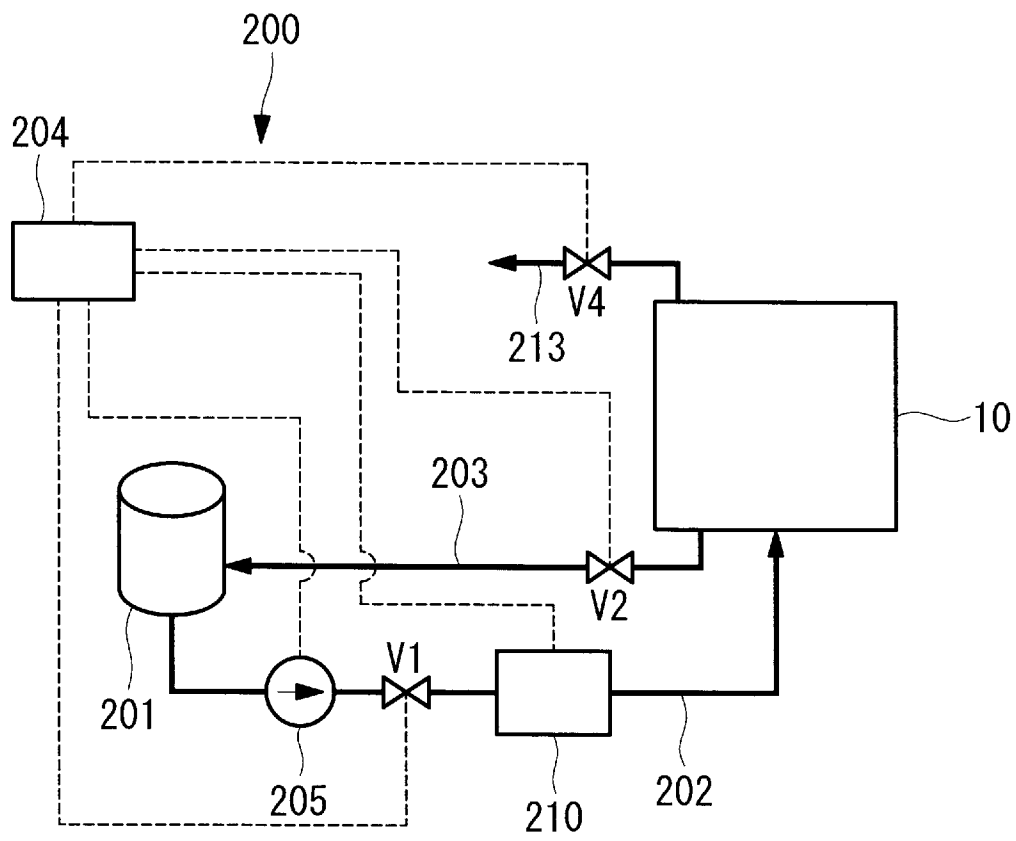
[図10]



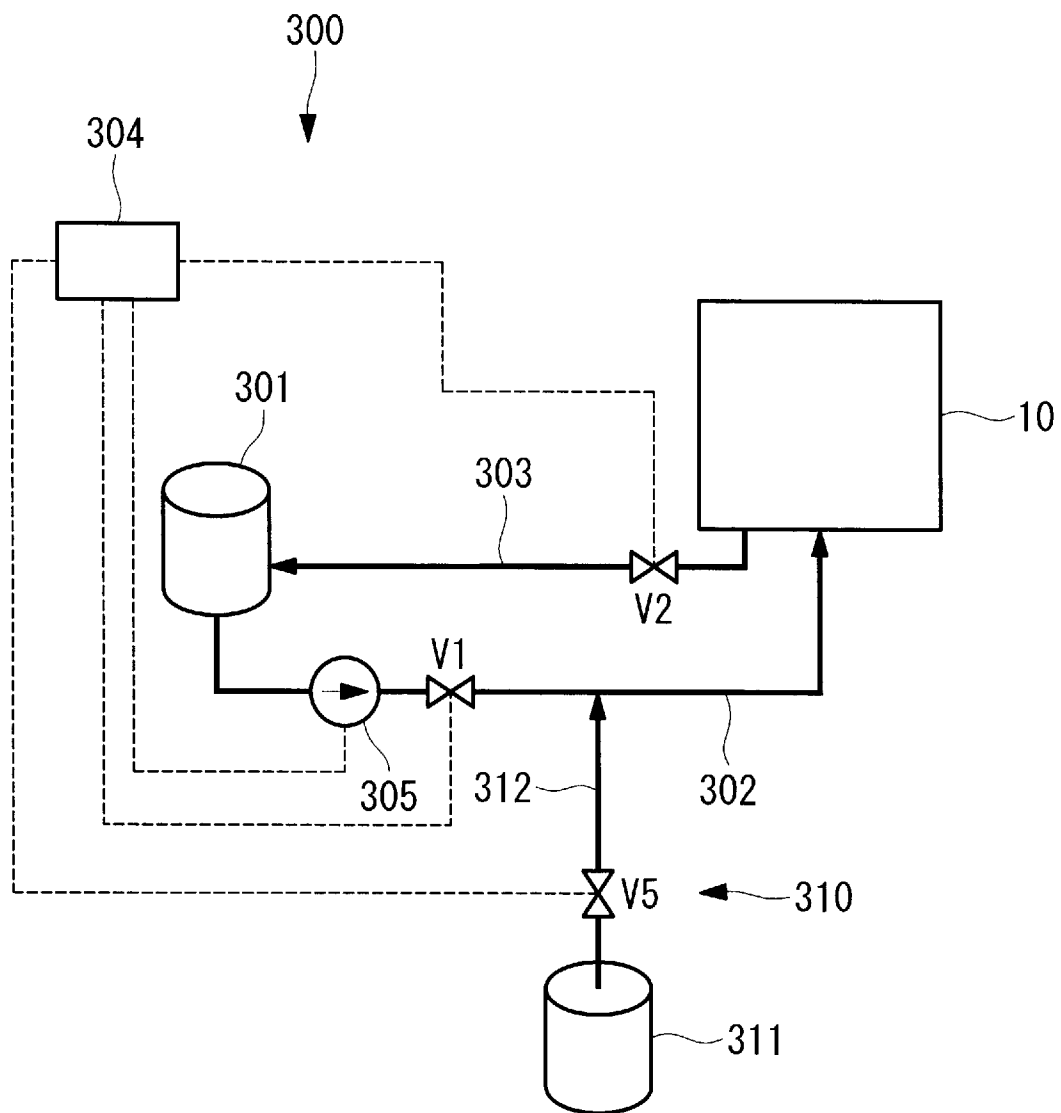
[図11]



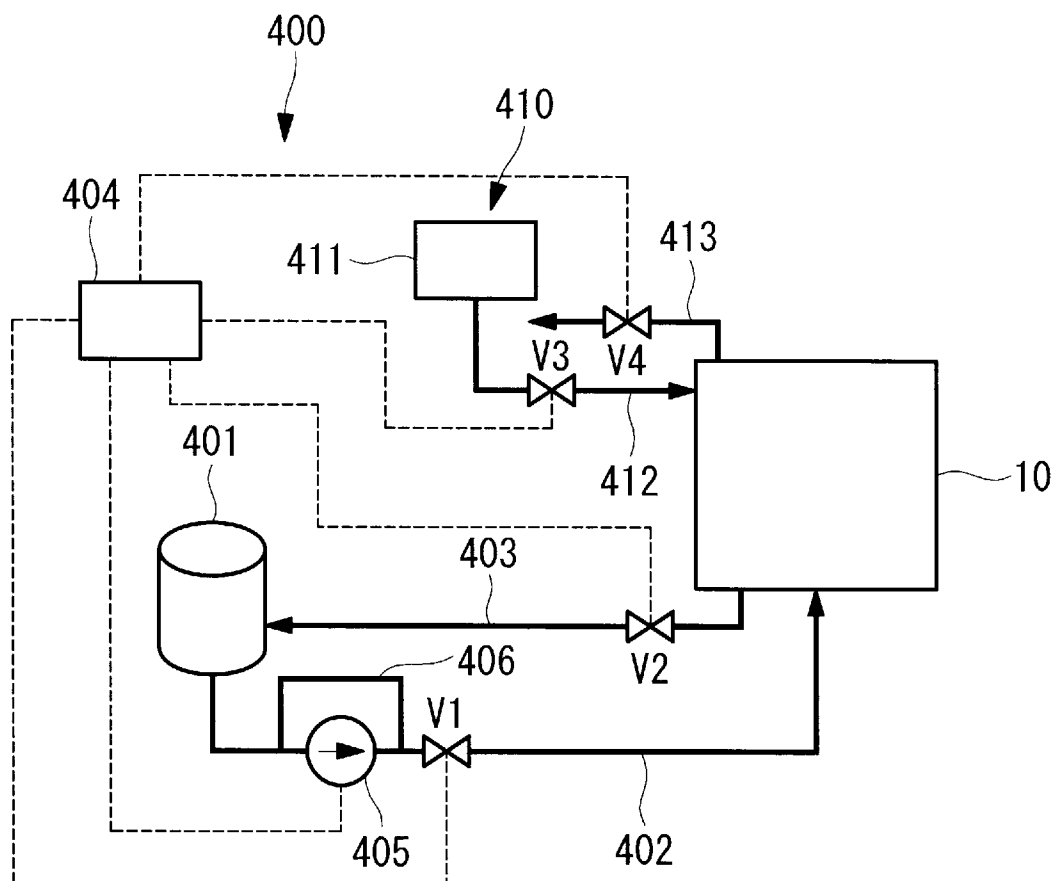
[図12]



[図13]

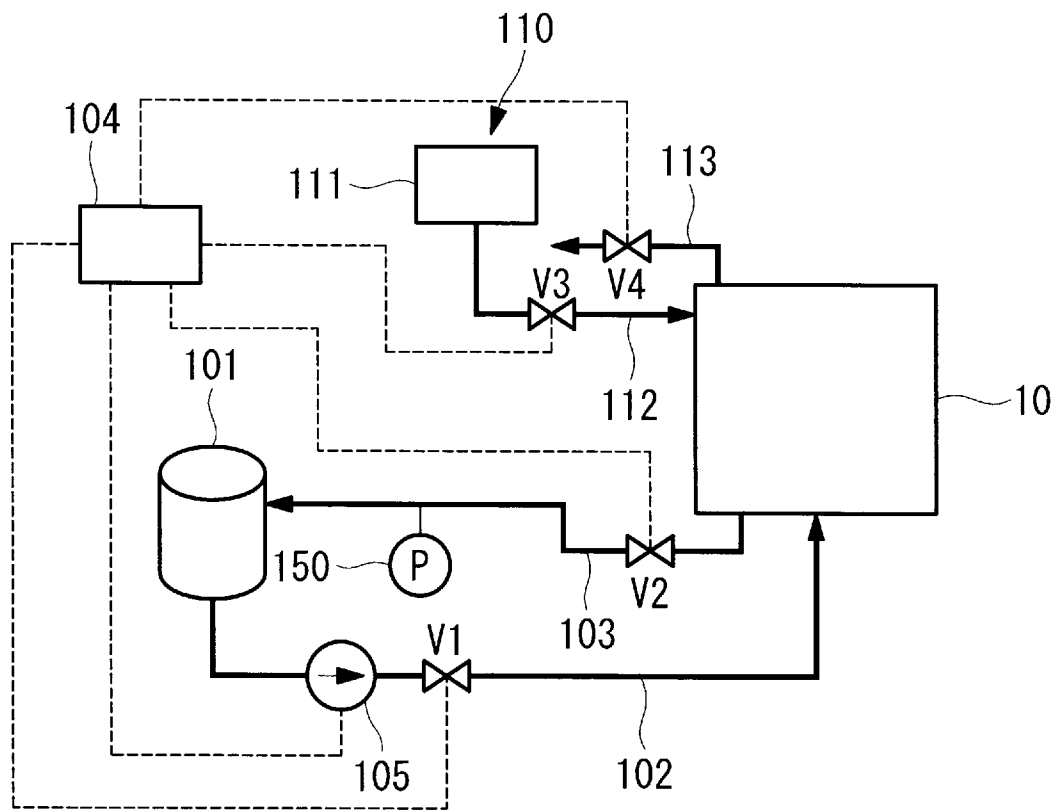


[図14]

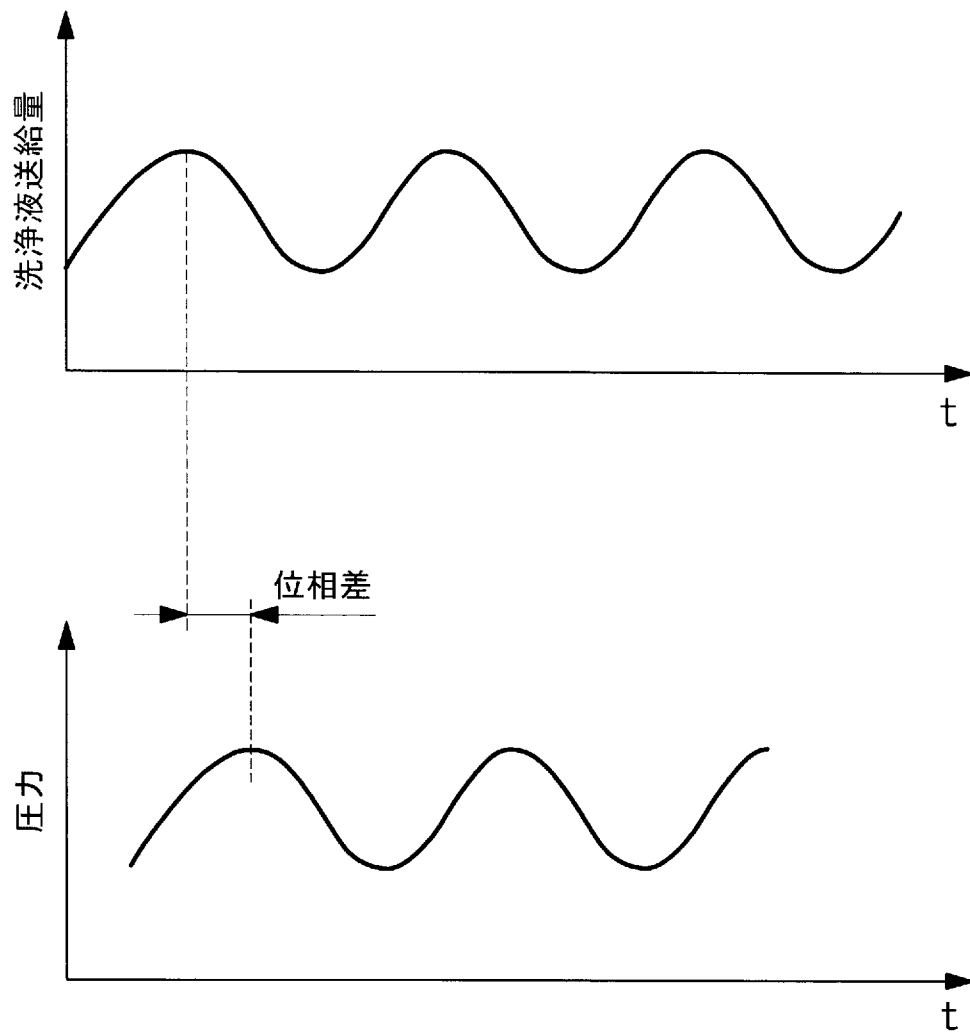


[illegible]

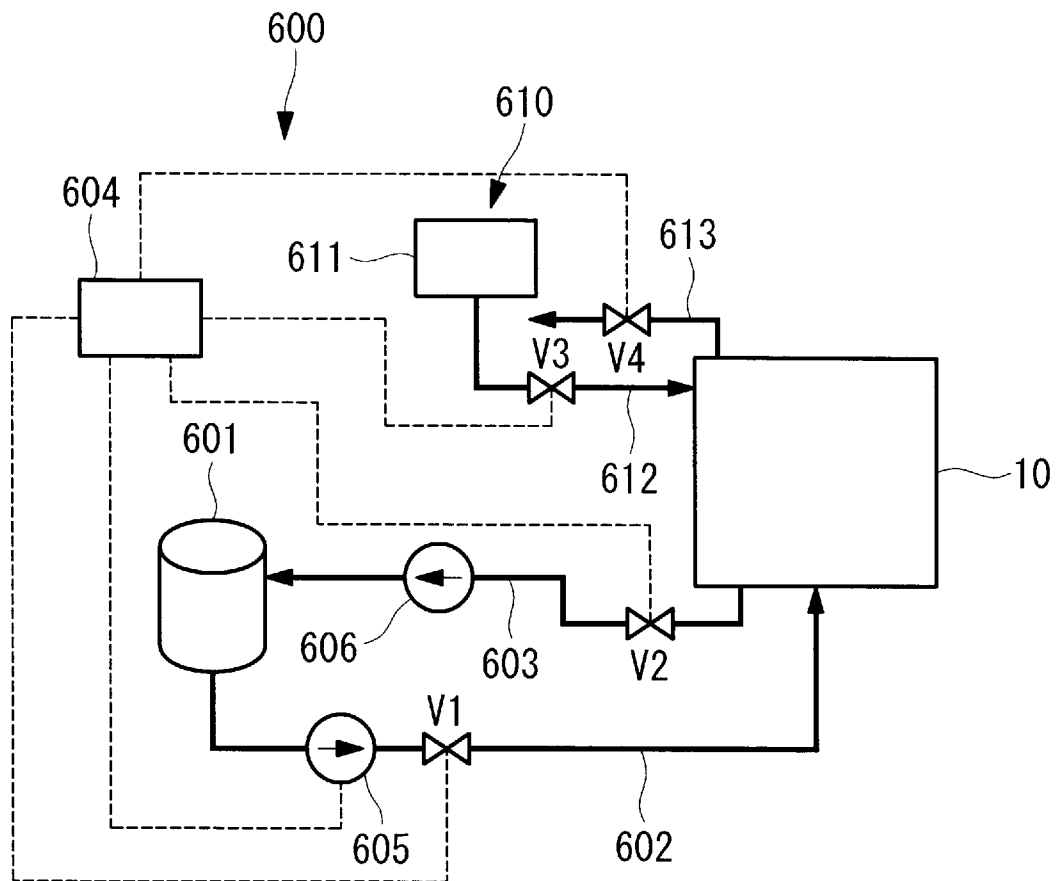
[図16]



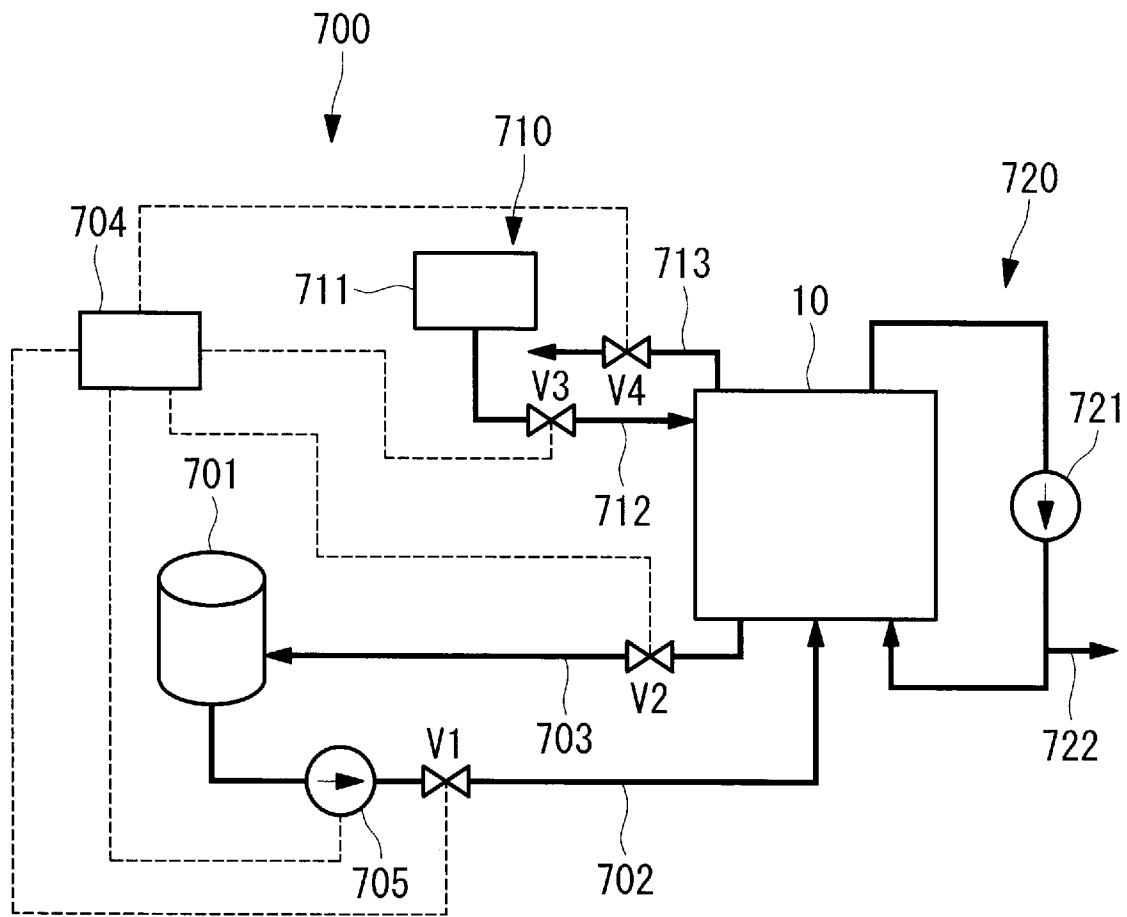
[図17]



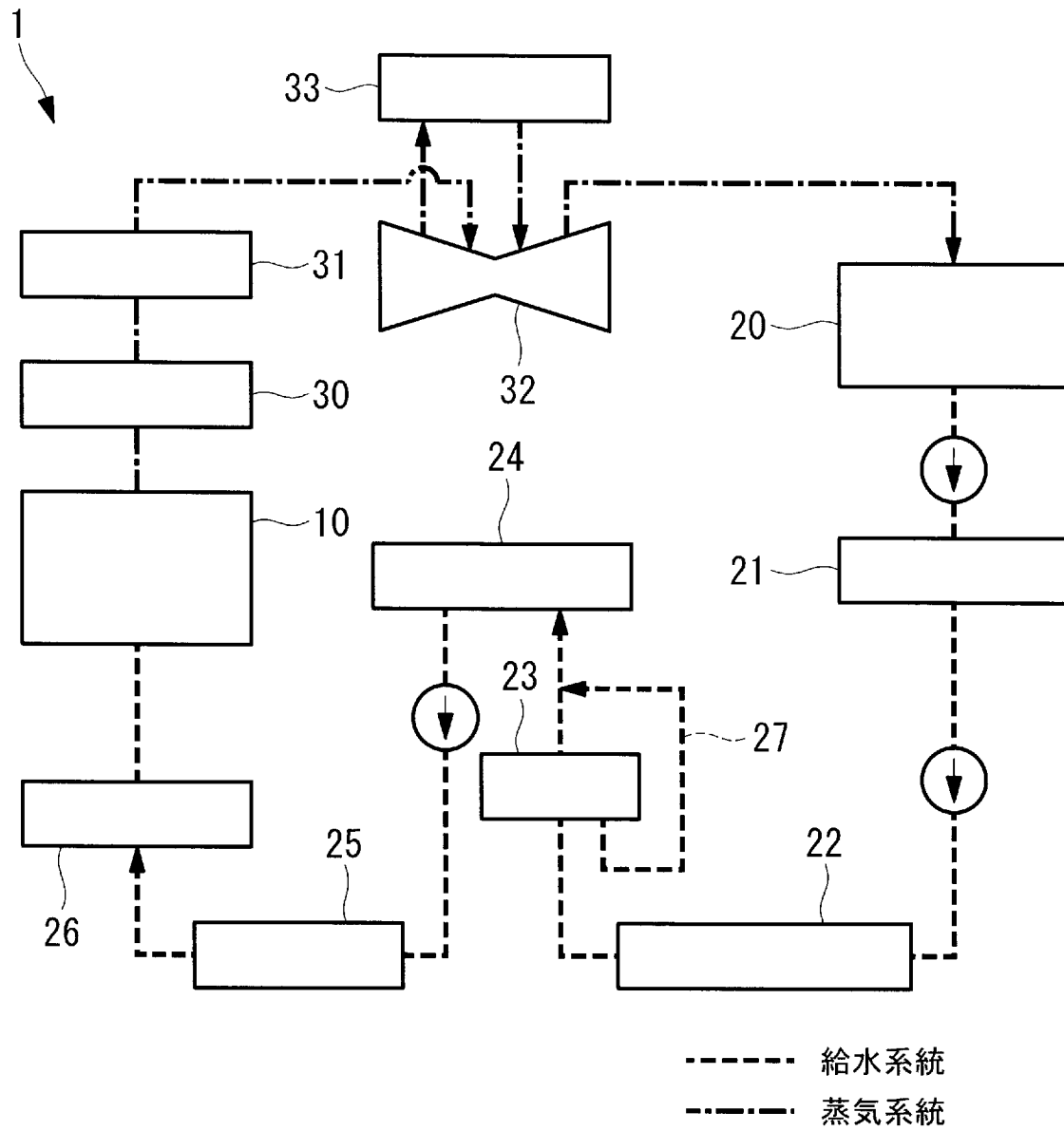
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23G1/26(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, F01D25/00(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)

C23G1/26, B08B3/08, F01D25/00

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.
A	JP 2013-71111 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 22 April 2013 (22.04.2013), (Family: none)	1-18
A	JP 59-232279 A (Hitachi, Ltd.), 27 December 1984 (27.12.1984), & EP 129194 A1 & US 4544462 A & DE 3466900 D & CA 1247040 A & KR 10-1989-0003665 B1	1-18
A	JP 58-210200 A (Hitachi, Ltd.), 07 December 1983 (07.12.1983), (Family: none)	1-18



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

28 August 2015 (28.08.15)

Date of mailing of the international search report

08 September 2015 (08.09.15)

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/JP2015/067439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-85980 A (Hitachi, Ltd.), 28 May 1982 (28.05.1982), & EP 52509 A2 & US 4588488 A & DE 3174676 D	1-18
A	US 5037483 A (Leonard Dubin), 06 August 1991 (06.08.1991), & CA 2018153 A	1-18
A	JP 64-21088 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 January 1989 (24.01.1989), & EP 299166 A1	1-18
A	US 4789406 A (E. Paul Holder), 06 December 1988 (06.12.1988), (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23G1/26(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, F01D25/00(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. C23G1/26, B08B3/08, F01D25/00			
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	
A	JP 2013-71111 A（三菱重工業株式会社）2013.04.22,（ファミリーなし）	1-18	
A	JP 59-232279 A（株式会社日立製作所）1984.12.27, & EP 129194 A1 & US 4544462 A & DE 3466900 D & CA 1247040 A & KR 10-1989-0003665 B1	1-18	
A	JP 58-210200 A（株式会社日立製作所）1983.12.07,（ファミリーなし）	1-18	
☒ 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 2 8 . 0 8 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 8 . 0 9 . 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） 瀧口 博史 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5	4 E 3 0 3 2

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
A	JP 57-85980 A (株式会社日立製作所) 1982.05.28, & EP 52509 A2 & US 4588488 A & DE 3174676 D	1-18
A	US 5037483 A (Leonard Dubin) 1991.08.06, & CA 2018153 A	1-18
A	JP 64-21088 A (三菱重工業株式会社) 1989.01.24, & EP 299166 A1	1-18
A	US 4789406 A (E. Paul Holder) 1988.12.06, (ファミリーなし)	1-18