



船用ボイラプラントの水質管理とその自動化に関する研究

伊丹, 良治

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2003-09-30

(Date of Publication)

2010-06-02

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙0005

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/DS200005>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸商船大学

博士論文

船用ボイラプラントの水質管理と
その自動化に関する研究

2003年7月

伊丹良治

A Study on Water Quality Control of Marine Boiler Plants and Its Automation

Summary

The water quality control of marine boiler is a very important job for marine engineers. They have to monitor the water quality of boiler plant in a certain interval in order to keep the water quality within the required standard. When the monitored results were apart from the estimated values, even if the results were within the normal range, they should make clear the reason why the difference had induced. The engineers, therefore, are required to have enough knowledge for the appropriate water quality control. Recently, however, there have been increasing the ocean going ships except the LNG ship, of which boilers are operated by the engineers having little knowledge of water quality control due to the rapid change of manning situation. The progress of automation techniques is remarkable in the ship systems. But, as far as the water quality control of boilers, the situation is not so. Water quality measurement and treatment are still now done by manual instruments. It would be said the automatic control of marine boiler water quality is slow even compared to that of land boilers. Nowadays it has been becoming difficult that marine engineers build up their own abilities through on-job experience, so that there might be caused serious reliability and/or safety problems of marine boiler plants. One effective measure to be able to cope with the issues mentioned above would be the automatization of water quality control. If the automatic technique was developed, it could contribute not only to improve the reliability of water treatment, but also to save energy and labor costs.

The above mentioned is the main object of this study, of which consists of 10 chapters summarized in as follows.

Chapter 1 is the introduction, in which the background and view points of this study are described.

Chapter 2 considers, at first, the characteristics of the water treatment of marine auxiliary boilers compared to land-use industrial boilers, and suggests that marine auxiliary boiler should be controlled by own standards which are different from that of JIS for land-use boiler. According to the above

consideration, the points which should be investigated in this study are described.

In Chapter 3, an experimental study for the water quality control of marine boilers is carried out in order to investigate the effects of sea water mixing on boiler water qualities, especially on pH, concentration of phosphoric ion PO_4^{3-} and of chloride ion Cl^- , and electric conductivity EC. The study reveals the followings. (1) The conventional chemical reaction model applied so far is applicable only for a limited estimation. That is, the conventional model can estimate the change of Cl^- and pH when it is larger than 10, but, as for PO_4^{3-} , there are some discrepancies between estimated and experimental results. (2) The through type sensor was confirmed to be appropriate for monitoring pH and EC provided that flow velocity was regulated carefully so as to avoid the influence of current potential.

By Chapter 3, it has been revealed that the conventional chemical reaction model developed so far has some problems. So, in next Chapters 4-6, the chemical reaction process is investigated in order to estimate more accurately the water quality change when sea water mixing occurs.

In Chapter 4, at first the paper considers the chemical reaction between scale components and phosphate/alkali type of water treatment chemicals in order to investigate theoretically the change of pH, PO_4^{3-} and EC due to mixing of sea water. And an experimental study is carried out in order to confirm the validity of the above theoretical investigation by the use of an actual boiler. The experiment reveals the following. (1) There are some differences between the theoretical estimation and the measurement result regarding the change of pH, PO_4^{3-} concentration and EC due to sea water mixing. It is found, however, the difference has a certain regular trend being related with the mixing rate of sea water. (2) The PO_4^{3-} concentration can be arranged by the addition of phosphate/alkali type treatment chemicals even when Cl^- concentration is high under the condition that hardness components do not exist. (3) When the pH is kept around 11.0, there are good correlations between concentration of OH^- and concentration of P-alkalinity, M-alkalinity and PO_4^{3-} , and also between EC and Cl^- . Using adequately these correlations, there would be a possibility of automatic control of boiler water quality.

In Chapter 5, secondly, the effects of hardness components existence are

investigated. Because the reaction of PO_4^{3-} , with Magnesium ion Mg^{2+} and hydroxyl ion OH^- , should be cleared in order to make the proposed automatic control method more feasible and reliable. The behavior of Mg hardness to OH^- and/or PO_4^{3-} , and further in the situation of SiO_2 co-existence is investigated experimentally. The obtained results are summarized as follows. (1) In the reaction model developed so far, it has been thought that almost all the Mg hardness becomes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in the boiler water of appropriate phosphate based alkali treatment. However, it was found that Mg reacts not only with OH^- but also with PO_4^{3-} , then the mole ratio of $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 / \text{Mg}(\text{OH})_2$, which are the reaction products in the boiler water, increases with the decrease of pH from about 2 at pH 10.5 to 0 at pH 12.0. The mole ratio is hardly affected by the PO_4^{3-} concentration and the reaction temperature of 1MPa-3MPa. (2) When some SiO_2 coexists with Mg hardness in feed water, Mg reacts at first with SiO_2 and forms MgSiO_3 in boiler water, and then the remaining Mg hardness is considered to form $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ as mentioned above. Consequently pH and PO_4^{3-} concentration is decreased.

In Chapter 6, therefore, a new model regarding the chemical reaction system of scale components and water treatment chemicals of phosphate/alkali type is proposed on the basis of the studies in Chapter 4 and 5. The validity of a new proposed model is proved by the comparison of the estimation according to the new model with the experimental results.

Thus above, by a series of theoretical and experimental studies on the water quality control of marine auxiliary boiler, the theoretical and technical fundamentals for automatic control of marine auxiliary boiler could have been developed. So, secondly, the study proceeds to investigate on the water quality control of marine boiler plants and its automatic water quality control.

In Chapter 7, the current situation of the water quality control of marine main boiler plants is investigated in order to develop an automatic water treatment system. As the fundamental research on the boiler water quality control and its automation, the water treatment data of an actual ship are analyzed for making clear the impacts of impurity mixing from make-up water, boiler compounds, and blow-down of boiler water on boiler water quality, especially focusing on the change of pH and PO_4^{3-} .

In Chapter 8, the behavior of hydrazine is investigated especially on its

effects on the concentration of Cl^- , SiO_2 and EC of boiler water, and also pH and EC of feed water. The analysis could reveal the maximum allowable concentration of residues in boiler water for an appropriate blowing-down of boiler water.

In Chapter 9, a new regeneration system of boiler blown water is proposed. In this system, boiler blown water is not to be discharged directly outboard but to be introduced into the fresh water generator, so that the blow water is regenerated and re-circulated usefully to the boiler. The new system would make it possible to realize an automatic water quality treatment. In order to discuss the feasibility of this new system, the impact of boiler blown water on the reliability of feed water generator is investigated on the basis of knowledge obtained Chapter 7 and 8.

In Chapter 10, the concluding remarks are described. The main products of this study are (1) Proposal for the appropriate water quality control criteria to marine auxiliary boiler, (2) A new proposal for chemical reaction system of scale components and water treatment chemicals of phosphate/alkali type in marine boilers, (3) Theoretical estimation of the maximum allowable concentration of residues in boiler water of marine main boiler plant and (4) Proposal for the new regeneration system of boiler blown water using a feed water generator.

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の位置付け	2
1.3 論文の構成	6
参考文献	10
第 2 章 船用補助ボイラプラントの水質管理の基準と特徴	13
2.1 緒言	13
2.2 船用ボイラと陸用ボイラの水質管理の相違	14
2.3 船用補助ボイラ水質管理の現状	14
2.4 船用補助ボイラの水質管理基準	18
2.4.1 水質管理項目	21
2.4.2 水質管理基準値	25
2.5 結言	26
参考文献	27
第 3 章 混入海水によるボイラ水質の変化（Ⅰ）	29
－pH モニタリングによる薬品注入制御の可能性と問題点－	
3.1 緒言	29
3.2 実験装置と実験方法	29
3.3 理論値の算出方法	32
3.3.1 ボイラ水内での化学反応	32
3.3.2 海水注入による塩素イオンの変化	32
3.3.3 海水注入による pH の変化	32
3.3.4 海水注入によるりん酸イオンの変化	33
3.3.5 各イオン濃度の補正	33
3.3.6 補正值の確認	34
3.4 実験と考察	40
3.4.1 実験方法と実験結果	40
3.4.2 考察	40
3.5 結言	41
参考文献	42

第4章 混入海水によるボイラ水質の変化（Ⅱ）	43
ーpH、電気伝導率モニタリングによる自動ボイラ水質管理の可能性と問題点ー	
4.1 緒論	43
4.2 実験装置と実験方法	44
4.3 理論値の算出方法	45
4.3.1 混入海水によるPアルカリ度の消費	45
4.3.2 理論値の算出方法	47
4.4 実験結果と考察	48
4.4.1 海水投入による水質の変化	50
4.4.2 清缶剤投入による水質の変化	50
4.4.3 実験データのボイラ水分析項目の相関	50
4.5 結言	53
参考文献	54
第5章 補助ボイラ水中におけるMg硬度の挙動	55
5.1 緒言	55
5.2 実験装置と実験方法	56
5.3 Mg硬度が水酸化物イオンとりん酸イオンに及ぼす影響	58
5.3.1 Mg硬度の挙動（圧力一定の場合）	58
5.3.2 Mg硬度の挙動（りん酸イオン濃度一定の場合）	60
5.4 シリカ混入時のMg硬度の挙動	61
5.5 補助ボイラの水質管理基準をシミュレートした溶液による実験結果	62
5.6 結言	63
参考文献	63
第6章 補助ボイラ水中のスケール成分と水処理薬品の化学反応モデルの推定	65
6.1 緒言	65
6.2 スケール成分とりん酸塩系清缶剤の新しい化学反応モデルの推定	66
6.2.1 従来の化学反応モデル	66
6.2.2 新しい化学反応モデルの推定	66
6.3 新しい化学反応モデルによるボイラ水質の理論値	67
6.3.1 混入海水によるボイラ水質の理論値の算出法	67
6.3.2 シリカ存在下のボイラ水質の理論値	70

6.4	結果と考察	70
6.4.1	混入海水によるボイラ水質の変化	70
6.4.2	シリカ存在下のボイラ水質の変化	73
6.5	結言	73
	参考文献	74
第7章	船用主ボイラプラントの主ボイラ水質の解析	75
7.1	緒言	75
7.2	最近の船用主ボイラプラントにおける給復水プラント	75
7.3	給復水プラントに混入する不純物とボイラ水質に及ぼす影響	77
7.3.1	補給水から混入する不純物	78
7.3.2	補給水中の不純物によるりん酸イオンと水酸化物イオンの 減少量の推定	80
7.4	清缶剤とブローによるボイラ水質の変化	80
7.4.1	清缶剤から発生するりん酸イオンと水酸化物イオン	81
7.4.2	ブローによるボイラ水質の経時変化	83
7.5	主ボイラの水質管理の測定値と理論計算値の比較検証	84
7.6	結言	86
	参考文献	88
第8章	船用主ボイラプラントの水質解析と許容濃縮管理基準	89
8.1	緒言	89
8.2	水質管理基準によるボイラ水の許容濃縮倍数について	89
8.2.1	船用主ボイラプラントの水質管理基準値	89
8.2.2	プラントに混入する不純物（溶解塩類）	91
8.2.3	水質管理基準値によるボイラ水の濃縮度	91
8.3	脱酸素剤の水質に及ぼす影響	91
8.3.1	脱酸素剤から発生する水酸化物イオンの理論値と測定値	92
8.3.2	脱酸素剤から発生する EC の推定値	97
8.4	EC と許容濃縮倍数について	98
8.4.1	給水と EC	98
8.4.2	溶解塩類によるボイラ水中の EC の変化	99
8.4.3	ボイラ水中の EC と許容濃縮倍数	100
8.4.4	ボイラ水中の許容濃縮倍数	101

8.5 結言	101
参考文献	103
第9章 ボイラブロー水再生システムの提案と水質管理の自動化	105
9.1 緒言	105
9.2 造水器を用いたボイラブロー水再生システムの構想	105
9.3 無処理のボイラ濃縮水によるブロー水再生システムに及ぼす影響	108
9.3.1 ブロー水の造水器給水への混入率	108
9.3.2 造水器給水と無処理のボイラブロー水の水質比較	109
9.3.3 無処理の間欠ブロー水混入による造水器周辺の水質	110
9.4 ボイラブロー水中の清浄剤（清缶剤・脱酸素剤）による再生システムへの影響と問題点	111
9.4.1 ボイラブロー水中の清缶剤による反応生成物の影響	111
9.4.2 ボイラブロー水中の清缶剤と脱酸素剤の影響	112
9.5 ボイラブロー水再生システムと水質管理自動化の可能性	114
9.5.1 ボイラブロー水再生システムの利点と今後の課題	114
9.5.2 水質管理自動化の可能性	114
9.6 結言	116
参考文献	117
第10章 結論	119
関係発表論文	127
謝辞	129

第1章 序論

1.1 研究の背景

船用ボイラ取扱者にとってボイラ及びそのプラントの水質管理は重要な職務である。定期作業として給復水、ボイラ水の水質を分析し、その結果から適切な判断、処置を施さなければならない。水質測定の実測値が水質管理基準値の範囲内であったとしても、予測値と異なる場合にはその原因を究明する必要がある。そのためにもボイラ取扱者はボイラプラントの水質を総合的に管理、把握できるだけの十分な知識が要求される。船舶のボイラは大きく分けて、主ボイラと補助ボイラの2種類に分類される。前者は蒸気を船舶の動力源として使用する蒸気タービン船に搭載され、後者は蒸気を主機以外の動力または加熱用などに使用するディーゼル船に搭載される。

蒸気タービン船は、現在一部の VLCC (大型原油タンカー)を除き、LNG 船(液化天然ガス運搬船)のみになっているため、特殊な契約形態からデータ公開される部分が少なく、主ボイラプラントの水質管理の情報源も極めて少ない状況にある。また、現在混乗化が進むとともに、日本人船員のプロモートも早くなってきており、主ボイラプラントの水質管理について、テクニカルパスもできづらい状況にある。一方、ボイラ本体はもとより、プラント全体の事故と密接な関係を持つ主ボイラプラントの水質管理は、取扱者にとって重要な職務であり、実務上かなりの理論的知識が要求される。また、主ボイラとして採用される 2 胴水管ボイラは、主蒸気タービンの蒸気条件が $6\text{MPa} \times 515^{\circ}\text{C}$ であるためにボイラの圧力及び伝熱面熱負荷も高く、そして LNG 船という極めてリスクの高い船舶に搭載されるために、特に徹底した水質管理が要求される。

ディーゼル船に搭載される補助ボイラは、大きく分けて VLCC に採用される圧力 2MPa 用ボイラと、その他の船舶に採用される 1MPa 以下級ボイラがある。VLCC 用ボイラは、主に原油を揚荷する際必要な COPT(Cargo Oil Pump Turbine)運転用及び原油加熱用等の蒸気製造目的だけではなく、同ボイラの排気ガスをイナートガスとして荷油タンク上部スペースに封入する目的でも使用される。このため補助ボイラといえども、一般に蒸発量 80ton/h 程度の大容量の 2 胴水管ボイラが採用されるので、水質管理は主ボイラ同様に慎重に行われなければならない。また、LNG 船、VLCC 以外の大多数を占める一般船舶においても、補助ボイラは主機燃料の蒸気加熱など運航上重要な役目を担っている。この一般船舶用補助ボイラについては、最近コンパクト化が進み伝熱面熱負荷も高くなり、加えて厳しい生産コストの切りつめで寿命が短くなる傾向にある。一方、清缶剤についても新しい多目的一液性清缶

剤の開発利用されるなど、水質管理を取り巻く環境は複雑で、かつそれらが変化してきており、取扱者に必要とされる知識も増えてきている。加えて、VLCC を含めた補助ボイラを搭載するディーゼル船では用船化が進行し、ほとんどの船舶は、水質管理について十分に教育訓練されていない途上国船員によって運航管理されている。

このような船舶及びボイラを取り巻く状況下で、船舶の自動制御化が急激に進んできているが、ボイラプラントの水質管理の自動化はいまだ立ち遅れている。船用ボイラでは ASHLAND-CHEMICAL (DREW-AMEROID・VECOM) 会社、栗田工業会社など自動化機器の開発が進められているものの、普及は陸用と比べても遅れている。その陸用ボイラにおいても、水質管理自動化その必要性は述べられているものの、事業用火力発電所などの大型ボイラプラントを除いて、汎用ボイラでは未だ自動化が進んでいるとは言い難い。船用ボイラの水質管理の自動化が遅れている背景には、ボイラ水質の変化が正確に把握しにくいことと、加えて後に詳述するように船舶という環境から来る特殊性によるところが大きい。

船の場合、陸のように水質管理に対して薬品メーカーのサポートが行き届きにくい。そのような船用ボイラプラントの水質管理を、十分な水質管理の教育訓練を受けていない途上国船員が行うことは、船用ボイラの信頼性・安全性維持に憂慮される事態が起こりかねない。船用ボイラプラントの水質管理は、現在でもほとんど船員のマニュアル操作で行われているので、これを自動化することができれば、信頼性・安全性の維持向上が可能になる。本研究はこのような課題意識のもとに取り組まれたものである。

本論文『船用ボイラプラントの水質管理とその自動化に関する研究』では、最初に、船用ボイラプラントと陸用ボイラプラントの水質の違いを指摘し、船用ボイラの水質管理基準を明らかにする。次に、混入海水によるボイラ水質の変化を実証実験により調査し、次いで、マグネシウム Mg の挙動をオートクレーブによる実験で調査する。これらの実験によって、スケール成分とアルカリ系りん酸塩清缶剤との化学反応モデル、これが水質管理の理論的基礎となるのであるが、従来の反応モデルにはその適応性に限界があることを明らかにする。そして、船用ボイラのための新しい化学反応モデルを提案するとともに、ボイラ水質管理自動化の可能性と問題点について論じる。次に、上記した補助ボイラによる研究を基礎に、最近の船用主ボイラプラントに対する水質管理の自動化について研究する。まず、実船主ボイラプラントの水質管理データを入手分析することにより、ボイラ及びプラント全体の水質の挙動を明らかにし、主ボイラの許容濃縮倍数を明らかにする。最終的に、船用ボイラプラントの自動化を可能にするために、自動連続ブローシステムを提案し、自動化における今後の課題について論じるものである。

1.2 研究の位置付け

本論文は、船用ボイラプラントの水質管理の自動化を進めるために、船用ボイラ独自の水質管理の研究の必要性を述べ、陸用との相違点を調査研究することにより、船用ボイラの水質管理における幾つかの提案を行う。

論文に関係する分野は以下の通りである。

- (1) 船用補助ボイラプラントの水質管理
- (2) 船用主ボイラプラントの水質管理
- (3) 船用ボイラプラントの水質管理の自動化
- (4) 船舶の安全運航と経済運転

ここで、初めに船用ボイラの水質管理⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾と陸用ボイラの水質管理⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾の相違を記し、その後、これらの分野について概説した上で、本研究との関係を論じ、本論文の位置づけを明確にする。

船用ボイラと陸用ボイラを比較した場合、プラントの基本構造は船用主ボイラプラント⁽³⁾（船用蒸気タービンプラント）と事業用火力発電プラント⁽⁹⁾、船用補助ボイラプラント⁽³⁾と陸用汎用ボイラプラント⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾がよく似ている。しかし、水質管理の方式は、船用主ボイラプラントではりん酸塩処理⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、事業用火力発電プラントでは揮発性物質処理⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾や酸素処理⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が採用され、船用補助ボイラプラント及び陸用汎用ボイラプラントではりん酸塩系アルカリ処理⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が一般的である。船用ボイラプラントと陸用汎用ボイラプラントの水質管理方式はよく似ているが、船舶という環境から来る特殊性により、船用では水質管理に関して以下のような特徴がある。

- (a) 造水器⁽¹⁷⁾が搭載される船舶では、海水を低圧沸騰させて製造する蒸化水（蒸留水）がボイラの補給水源となる。また、復水器やドレンクーラーの冷却を海水で行うために海水混入の可能性がある。
- (b) 船用ボイラでは、濃縮された高温高圧のボイラブロー水を直接船外に排出している。この作業は危険なために、ボイラ水のブロー排出は手動操作で行われる。
- (c) 船用ボイラプラントでは、補給水源が制限されるので、プラントの復水の回収率を出来る限り高く設計している⁽⁸⁾。
- (d) 船用では、据付面積の小さいボイラが求められることにより、高性能、コンパクトなボイラが採用されるので、伝熱面蒸発率が高い⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

従って、船用と陸用のボイラプラントの水質管理には、①給水の水質、②汚染源、③ボイラ水の濃縮の限界、④復水の回収率、⑤ブロー水の排出場所、に大きな相違がある。

(1)については以下の通りである。

陸用ボイラの水質管理は、もう長い歴史をもち、一定の方式が確立されJISなどでも規定さ

れている。船用ボイラの場合は、基本的にはこの陸用ボイラの方式を適用する形で水質管理をおこなってきており、不十分なところはメーカ、ユーザ各社が独自に条件を設けている。船用ボイラの水質管理についても、最近ようやく1999年 JIS B8223の中に盛り込まれたが、一部未だ現状の船舶の水質管理にそぐわないところもある。その理由は、前述した陸用との条件の違いにあり、そのため、1997年にボイラメーカや各種船舶へのアンケート⁽²¹⁾⁽²²⁾から船用補助ボイラの水質管理の現状が、著者らボイラ研究小委員会(日本マリンエンジニアリング学会 JIME、エネルギーシステム研究委員会)で調査され、船用補助ボイラの水質基準の推奨値が提案された経緯がある⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

ところで、本論文のテーマは水質管理の自動化にある。水質管理の自動化が遅れている理由の1つに、ボイラ水質の変化が把握しにくいことが挙げられる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。陸用ボイラの給水が工業用水やイオン交換水であるのに対し、船用ボイラの給水である蒸化水は、海水を希釈したものと考えられ、汚染源も海水である。この海水成分混入による補助ボイラの水質の変化を調査するため、本研究では実機を用いた実験を行う。この実験の中で、従来から採用されている「スケール成分とりん酸塩系アルカリ清缶剤の化学反応モデル」⁽⁴⁾⁽²⁷⁾を使用してボイラ水質の理論値を概算し、測定値を比較検証する⁽²⁸⁾。その結果、りん酸イオンと水酸化物イオンの理論計算値と測定値にはそれぞれかなりの誤差が認められるとともに、その両者の誤差に高い相関が認められる⁽²⁹⁾。この理由を解明するために、蒸化水の特徴を考慮して、ボイラ水におけるMgの挙動を実験的に調べる⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。この実験結果から新しい化学反応モデルを推定し、その理論計算値と測定値を再度検証することにより、蒸化水を給水とする船用ボイラのための化学反応モデルを推定する⁽³²⁾。また、自動ボイラ水質管理について提案し、その可能性と問題点を論じる。

このように本論文は、船用補助ボイラの水質管理の管理基準値を明確にし、また蒸化水を給水とする船用ボイラのために、新しく「スケール成分とりん酸塩系アルカリ清缶剤の化学反応モデル」を提示することにより、船用補助ボイラプラントの水質管理に関して、その適正なあり方、信頼性向上、自動化の可能性など全体にわたる検討を行う。

(2)については以下の通りである。

タービン船において、船用主ボイラプラントの水質管理が極めて重要であることはいうまでもない。このプラントの水質管理は陸用にはない特異な条件にあるため、独自に研究されなければならないが、現在のLNG船主ボイラプラントの水質管理は、公に議論されることなく20年前のVLCC用主ボイラプラントの水質管理を継承するという形でおこなわれている⁽²⁾⁽³⁾⁽³³⁾。しかし、最近のLNG船主ボイラプラントは以前のVLCC用主ボイラプラントや陸上汎用プラントに比べ復水の回収率が非常に良くなり、完全な密閉給水システムに近づいている⁽⁸⁾⁽³³⁾。また、新しい技術の導入により自動水質測定装置も改良され、またプラントの材質や造水器の性能・材質も変化してきている。このような状況下で、主ボイラのブロー率の設定について

はいまだ明確な根拠はなく、水質管理基準値の範囲内で個々のプラントにおいて経験的に決定されている。船用主ボイラプラントの水質を安全、かつ経済的に管理し、またその自動化を進めるために、プラント全体の水質の挙動を把握し、水質管理基準の範囲内で適正なボイラ水のブロー率を決定する必要がある。

そこで本論文では、典型的な最近の船用主ボイラプラントの水質管理データを解析し、主ボイラ及び給復水中の水質の挙動を把握することにより、「主ボイラの必要ブロー率（許容濃縮倍数）」を明らかにする⁽³³⁾⁽³⁴⁾。また、この水質解析により得られた船用主ボイラプラントの水質の特徴に基づき、水質管理に係わる信頼性・安全性の維持向上のために幾つかの提案を行う。

なお、LNG 船については、水質管理に関わるものを含めて、ボイラ、タービンプラントの事故、故障についてほとんど情報が開示されず、乗組員配乗形態が変化する中で、技術の伝承もできづらい状況にある⁽³⁵⁾。このため、著者は“LNG 船主ボイラプラント用水質管理実務者のための教本”⁽³⁶⁾を執筆した経緯がある。

(3)については以下の通りである。

船用ボイラ水質管理の自動化については、今までに幾度か試みられ、実船で装備された例もあるが、普及常用されないまま現在に至っている⁽²¹⁾⁽³⁷⁾。その理由の1つに水質分析用センサーの信頼性という問題がある。水質管理の自動化に有効な分析用センサーとしては、電気伝導率計が最も信頼性が高く、モニタリングだけでなく制御にも使用されている⁽²⁵⁾⁽³⁸⁾。現在では pH センサーも信頼性が向上し、モニタリングだけでなく薬注制御用として採用された経緯はあるが、いまだ普及されていない。もう1つの理由として、ボイラ水の連続ブローが困難、ということがある。船用ボイラでは、濃縮された高圧高温のブロー水を船外に直接排出するので、危険な作業であるため、手動による間欠ブローが余儀なくされている。連続ブローについても検討されたが、ブロー水を一旦タンクに貯めて船外排出するといった考え方であったため、機関室に専用タンクや付属設備が必要になるので実用化されていない。なお、陸用ボイラでは、連続ブローが採用され、水質管理の自動化がなされている例がある⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾。

水質管理の自動化には、①監視を主体にした段階、②監視に制御を加えた段階、③監視と制御に予測、診断を加えた段階といったことが考えられるが、船用主ボイラの現状は、①と②の間あたりまで進んできている。この自動化の段階を②③に進めるために、船用ボイラに連続ブローシステムを導入する目的で、本研究ではボイラブロー水再生システムを提案する⁽³⁹⁾。ブロー水を船外弁から直接排出するのではなく、ブロー水を船内で再生・循環処理することができれば、連続ブローシステム構築の実現性が高まり、これによりボイラの自動水質管理が非常に簡単になると考えられるからである。

このように本論文では、連続ブローシステムの導入を船舶で可能にするシステム作りについて考慮し、ブロー水の直接船外排出の廃止を可能にする「造水器を使用したブロー水再

生システム」を提案することで、船用ボイラプラントの水質管理の自動化に貢献する。

(4)については以下の通りである。

船用ボイラを取り巻く環境は、ボイラのコンパクト化による伝熱面蒸発率の上昇、多目的一液性清缶剤の採用などによる水質管理薬品⁽⁴⁰⁾の複雑化、及びボイラ制御⁽⁴¹⁾を含めた運転機器のPC化など新しい技術の導入により急激に変化・進歩してきている。

そのような状況下で、船舶運航管理者にとって船用ボイラの取扱い、とくに自動化の遅れているボイラプラントの水質管理は重要な職務である。定期作業として給復水、ボイラ水の水質を分析し、その結果から適切な判断、処置を施さなければならない。水質測定の実測値が水質管理基準値の範囲内であったとしても、予測値と異なる場合にはその原因を究明する必要がある。そのためにも取扱者はボイラプラントの水質を総合的に管理、把握できるだけの十分な知識が要求される。しかし、外航船舶では、船舶運航形態の変化、特に用船化による途上国船員の採用により、ボイラプラントの水質管理を十分な教育訓練を受ける機会がない途上国船員が行うようになってきている。船員の技術の伝承が欠如される現状において、これらは船用ボイラの信頼性・安全性維持に憂慮する事態を起こしかねない。現在でも船用ボイラプラントの給缶水処理は、ほとんど船員のマニュアル操作で実施されているので、ボイラプラントの水質管理を自動化することができれば、これらの問題が解決できる。

また、水質管理の自動化が進めば、これに係わる作業①見回り・点検、②前処理装置の保守管理、③薬品注入、④ブロー操作、⑤水質分析などは大幅に省力化することができる。とくに、連続薬注及び連続ブロー方式の導入は、ボイラプラント全体の水質を常に一定の値に維持することができるので、ブロー量の低減などによる燃料費、補給水費、水質管理薬品費の節減が図られ、経済的効果も期待できる⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。

このように本論文は、「船用ボイラプラントの水質管理とその自動化」を研究テーマとするもので、水質管理の自動化は、船用ボイラプラントの安全性・信頼性を向上させ、船舶の安全運航・経済運転に貢献する。

1.3 論文の構成

本研究のプロセスを図1.1に示す。

序章に続き第2章では、「船用補助ボイラプラントの水質管理の基準と特徴」について述べる。とくに、船用と陸用の条件の相違を明確にし、船用補助ボイラの自動化に必要な管理項目と規準値を提示する。そして、船用独自の水質管理に関する調査研究が必要であること、とくに海水成分のボイラ水質に及ぼす影響の調査研究の必要性を指摘する。

第3章と第4章では、遅れている船用ボイラの給水管理の自動化を念頭において、前章で指摘した研究課題「海水成分のボイラ水質に及ぼす影響」について、海水混入をシミュレー

トした小容量ボイラによる実験を行い、水質管理の自動化に関係する管理項目である pH、りん酸イオン濃度、塩化物イオン濃度及び電気伝導率 (EC と略記する) について、測定値と陸用ボイラの水質管理に適用されてきた反応モデルによる理論推定値との比較検討を行う。章の構成は、最初に第3章で、混入海水によるボイラ水中の pH、りん酸イオン、塩化物イオン及び EC の挙動を調べる。第4章では、適正な $[\text{OH}^-]$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ 濃度比率の清缶剤を選択することにより、提案する pH、EC モニタリングによる自動水質管理のプロセスが理論通りになるか否かを調査する。ここで提案する自動水質管理は、“ PO_4^{3-} 濃度の管理が pH の制御により可能である”ことを前提条件にしており、混入海水による pH ($[\text{OH}^-]$) と PO_4^{3-} 濃度の挙動を捕らえることは重要な位置づけにある。これらの実験の結果、陸用ボイラに対する化学反応モデルから求めた pH ($[\text{OH}^-]$)、EC、 PO_4^{3-} 濃度の推定値と、海水が混入したときのそれらの測定値とは一致しないこと、すなわち海水が大きな影響を及ぼす船用ボイラでは、陸用ボイラに対する従来の理論はそのまま適用するには問題があることが明らかにされる。

第3章と第4章の結果を受けて、第5章では、船用ボイラの水質に影響を与える海水成分中、とくにマグネシウム Mg に注目する必要があることを指摘し、オートクレーブを利用して、Mg 硬度による pH ($[\text{OH}^-]$) と PO_4^{3-} の濃度変化、及び反応生成物を調べた。その結果従来の反応モデルでは考慮されなかった、 Mg^{2+} と PO_4^{3-} との反応が生じることなど、Mg 硬度のボイラ水中の挙動の概要が明らかにされ、従来の陸用ボイラに対する化学反応モデルは、船用ボイラに適用されるには十分でないことが明らかにされる。

第6章では、第5章の結果を基に、新しく船用独自の化学反応モデルを推定し、この反応モデルを基に pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC の計算値を求める。その後、第4章で提案した pH、EC モニタリングによる自動水質管理が理論計算通り推移するかどうか測定値と比較検証し、その妥当性を立証する。これにより、船用ボイラのボイラ水質の挙動、さらには混入海水による水質の変化のおおよそは理論的に把握できることになる。

第7章、第8章では、タービン船での主ボイラ及びそのプラントの水質管理を調べる。第7章では、主ボイラの水質に影響を与える主な因子である①外部からの不純物混入②清缶剤投入③ボイラ水ブローに着目し、実船の水質管理データ、とくに pH と PO_4^{3-} 濃度の変化について測定値と前章までに明らかにした船用ボイラの水質管理の理論による計算値とを比較解析する。第8章では、給復水を含めた主ボイラプラント全体の水質について解析を行う。最初に主ボイラの濃縮管理基準の現状を調べ、次いで濃縮管理基準の対象項目である塩化物イオン、シリカ、EC とそれに関わる給水の pH、EC について実船データを調べる。これにより、脱酸剤のプラントに及ぼす影響及びボイラ水の許容濃縮倍数を明らかにし、これまで経験的に実施されてきたブロー量を合理的根拠を持って決定できることを指摘する。

第9章では、主ボイラプラントの水質解析の研究成果を基に、ボイラブロー水を直接に船外排出するのではなく、造水器に導く連続ブロー再生システムについて提案する。そして、こ

のシステムを導入、実用化していく上での一定の提案と船用ボイラプラントの自動化を進めるための今後の方針について記す。

第10章で第9章までの研究の成果を取りまとめる。

以上で、本研究は、船舶運航の重要な位置づけにある船用ボイラの安全性・信頼性・経済性の向上のために、船用ボイラプラントの水質管理とその自動化に関する基礎研究として、陸用との相違点「①給水の水質、②汚染源、③ボイラ水の濃縮の制限値、④復水の回収率、⑤ブロー水の排出場所」に着目し、船用独自の水質管理に関する研究を行い、船用ボイラ自動水質管理システムについて提案するものである。

研究目的：船用ボイラプラントの水質管理の自動化

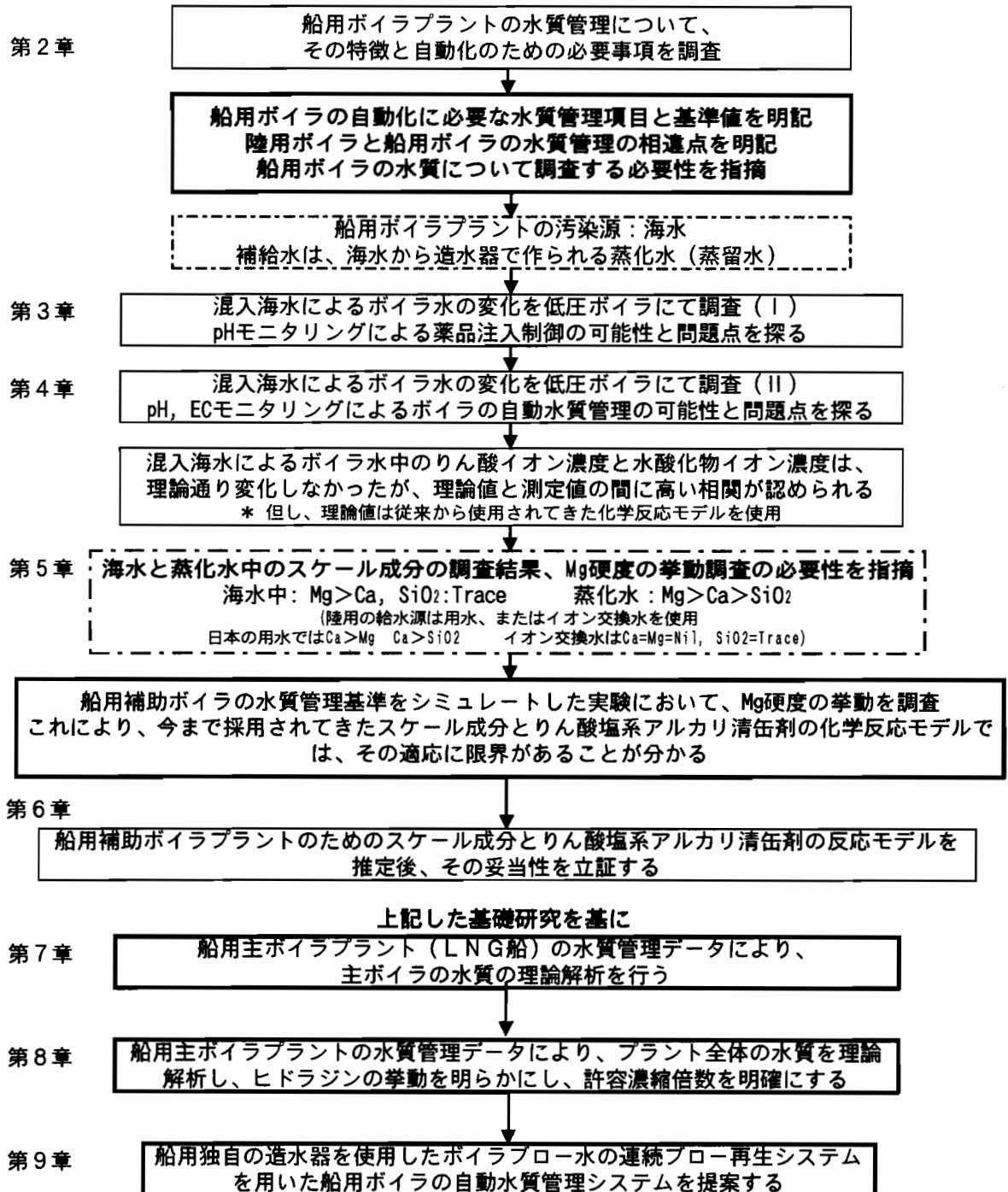


図 1.1 研究のプロセス

参考文献

- (1) 木脇充明:「薬品によるボイラ水処理の発展」、船用機関学会誌、Vol.10、No1、p40、(1975).
- (2) ジャパンライン海務部編:「ボイラ水管理の実務」、海文堂、(1976).
- (3) 日本郵船機関長会編:「船用機関第五十七号」、郵船機関士会、p96、(1995).
- (4) 金子一郎:「最近におけるボイラ水の水質管理及び省力対策」、運輸省海技大学校通信教育部、(1992).
- (5) James W. McCoy, 「The Chemical Treatment of Boiler Water」, Edited by Chemical Publishing Co. New York, (1984).
- (6) 黒沢辰雄:「水質管理特集によせて」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p2、(1992).
- (7) 日本工業標準調査会編:「ボイラの給水及びボイラ水の水質JISB8223」、日本規格協会、(1999).
- (8) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック第3版」、p519、(1995).
- (9) 財津尚之:「ボイラー給水処理法変更による省エネルギー」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.312、p13、(2002).
- (10) 金子一郎、田中政人:「水質管理の実例・丸ボイラー,低圧水管ボイラー」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p44、(1992).
- (11) 玉置恵:「水質管理の実例・中高圧水管ボイラー」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p67、(1992).
- (12) Marcy,V.M. and Halstead,S.L.: 「Improved Basis for Coordinated Phosphate-pH Control of Boiler Water」, COMBUSTION, Vol.35, pp45-47, Jan., (1964).
- (13) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック」、p65、p89、(1988).
- (14) 日本ボイラ協会編:「ボイラの水質管理・基礎と実際」、p44、p45、(1984).
- (15) 日本ボイラ協会編:「ボイラの水質管理・基礎と実際」、p13、p31、p46、(1984).
- (16) 黒沢辰雄:「最近の水管理技術・酸素処理」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p27、(1992).
- (17) 金子延夫:「基本船用ボイラ」、海文堂、p145、(1988).
- (18) 伊丹良治・西川榮一:「船用補助ボイラ計画値の動向とその特徴」、船用機関学会誌、Vol.27、No8、p621、(1992).
- (19) 伊丹良治・西川榮一:「船用補助ボイラの現状調査」、船用機関学会誌、Vol.28、No12、p789、(1993).
- (20) 石谷清幹・西川榮一、他:「蒸気動力」、コロナ社、p162、(1989)

- (21) 船用機関学会エネルギーシステム研究委員会ボイラ研究小委員会:「船用補助ボイラにおける水処理自動化の見通しに関するアンケート調査結果のまとめ」、研究報告 No.284、(1995).
- (22) 船用機関学会エネルギーシステム研究委員会ボイラ研究小委員会:「船用補助ボイラの水質管理について」、研究報告 No.301、(1997).
- (23) 伊丹良治・梅田雅義・西川 榮一:「船用補助ボイラにおける給缶水管理の自動化の見通し」、船用機関学会誌、Vol.30、No12、p869、(1995).
- (24) 伊丹良治・梅田雅義・西川 榮一:「船用補助ボイラの水質管理基準値について」、船用機関学会誌、Vol.32、No4、p278、(1997).
- (25) 石原俊明:「最近の水管理技術・自動化」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p16、(1992).
- (26) 金子一郎:「最近の水管理技術・薬品処理」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p20、(1992).
- (27) たとえば、栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック」、p65、p67、(1988).
- (28) 伊丹良治・梅田雅義・北村為博・西川 榮一:「海水混入によるボイラ水質の変化」、日本船用機関学会誌、Vol.28、No6、p356、(1993).
- (29) 伊丹良治・西川 榮一・梅田雅義・金子一郎:「混入海水によるボイラ水質の変化(2)」、日本船用機関学会誌、Vol.30、No5、p405、(1995).
- (30) 伊丹良治・西川 榮一・鎌田達佳・森田駿樹・福田勝哉・梅田雅義:「船用低圧ボイラ水中における Mg 硬度の挙動」、日本船用機関学会誌、Vol.33、No10、p759、(1998).
- (31) 用水廃水便覧編集委員会編:「用水廃水便覧」、丸善、p893、(1964).
- (32) 伊丹良治・西川 榮一・梅田雅義:「スケール成分とりん酸系清缶剤の化学反応モデルの推定」、日本船用機関学会誌、Vol.34、No10、p667、(1999).
- (33) 伊丹良治・西川 榮一・道脇俊之:「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (I)」、マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、MESJ第68回 (平成14年秋季)、p209、(2002).
- (34) 伊丹良治・西川 榮一:「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (II)」、マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、MESJ第68回 (平成14年秋季)、p213、(2002).
- (35) 西川 榮一:「日本および世界海運産業の動向と商船大学の課題」、海洋展望、社団法人海洋会、No.20、p20、(2002).
- (36) 伊丹良治:「船用ボイラの水質管理の理論と実務」、運輸省海技大学校通信教育部、

(2001)

- (37) 日本舶用機関学会ボイラ研究委員会：「船用ボイラにおけるボイラ水・給水処理自動化の見通し」、舶用機関学会誌、Vol.7、No7、p27、(1972).
- (38) 鈴木和男：「環境に配慮したボイラーの水管理」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.292、p20、(1998).
- (39) 伊丹良治・西川榮一：「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究（Ⅲ）」マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、MESJ第69回（平成15年秋季）、p89、(2003).
- (40) 沢崎哲夫：「水処理添加薬品及び燃料・燃焼室添加薬品の現状」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.266、p20、(1994).
- (41) 伊丹良治・西川榮一：「マリンエンジニアのための PLC システム教育訓練用補助ボイラ制御シミュレータについて」、日本マリンエンジニアリング学会誌、Vol.38、No3、p65、(2003).
- (42) 坂本惇：「ボイラ水処理計算（その5）」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.182、p26、(1980).
- (43) 坂本惇：「ボイラ水処理計算（その6）」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.185、p24、(1981).

第2章 船用補助ボイラプラントの水質管理の基準と特徴

2.1 緒言

陸用ボイラの水質管理基準については、長い歴史的な経験と研究に基づいて、日本工業規格 JIS の中でも一定の方式が規定され確立されている。船用ボイラの水質管理基準はその陸用ボイラの水質管理基準を参考に、ボイラメーカ、薬品メーカ、船会社により、それぞれ基準値を設定しているが、統一・確立した基準があるわけではない。しかし、近年において漸く船用独自の水質管理基準値について記されるようになってきた。1995 年に薬品会社として初めて栗田工業会社が船用ボイラの水質管理基準値を設けた⁽¹⁾。1997 年には、ボイラメーカや各種船舶へのアンケートから船用補助ボイラの水質管理の現状が、著者らボイラ研究小委員会(日本マリンエンジニアリング学会 JIME、エネルギーシステム研究委員会)委員により調査され、船用補助ボイラの水質基準の推奨値が提案された⁽²⁾。その後 2000 年 JISB8223(1999)において、陸用ボイラの水質管理基準値の注釈中で、船用ボイラの水質管理基準について陸用ボイラ水質基準に適応する箇所を明記する形で記された⁽³⁾。しかし、未だ船用で実際に用いられている管理値とは異なるところもあり、十分とはいえず、従来同様に統一・確立された値ではなく、一貫性がない。この理由として、これらの値が、船用独自の研究に基づくものではなく、陸用の研究結果をベースに決められた値であるためと考えられる。従って、船用独自の水質管理について調査研究が必要で、そのためにも陸用ボイラと船用ボイラの水質管理の相違を明確にするとともに、現状の船用ボイラの水質管理について調査することが要求される。

本章では、船用ボイラ水質管理の自動化を念頭に置き、陸用ボイラとの相違を明確にするとともに、現状の船用補助ボイラの水質管理及びその管理基準の骨子について記述する。これにより、船用補助ボイラプラントの水質管理のために必要な管理項目とその基準値を明らかにするとともに、船用独自の必要とされる研究テーマを摸索することで、水質管理自動化の基礎研究の一端とするものである。

2.2 船用ボイラと陸用ボイラの水質管理の相違

ボイラ水質の管理基準を決定する手順は、ボイラの使用圧力(伝熱面蒸発率:1MPa以下級)、ボイラの種類、補給水の種類によって、最初にボイラ水の処理方式が決められ、次に水質管理項目とその基準値が決定される。

船用ボイラの使用圧力は、船種により 6MPa、1.57～2.65MPa、1MPa 以下の3つの級に大別でき、これによりボイラの種類も決まってくる。LNG 船では、主ボイラとして圧力 6MPa の2胴水管ボイラが搭載される。補助ボイラとして、VLCC 搭載の 2MPa 級ボイラは2胴水管または堅型水管ボイラが採用され、1MPa 以下級補助ボイラは堅型水管・煙管ボイラ、コンポジットボイラなど多種多様な形式が採用される。また、補給水の種類は、内航船舶では原水または軟化水が使用されるが、外航船舶のボイラでは海水を造水器により低圧沸騰させた蒸化水（蒸留水）が採用される。ボイラ水の処理方式は、6MPa 級ボイラではりん酸塩処理、2MPa 級ボイラ及び 1MPa 以下級ボイラではアルカリ処理が一般に適応される⁽⁴⁾。

船用と陸用のボイラプラントを比較した場合、船用主ボイラと陸用大型火力発電ボイラが、船用補助ボイラと陸用汎用ボイラがよく似ている。水質管理方式は船用主ボイラではりん酸塩処理、陸用火力発電用ボイラでは揮発性物質処理や酸素処理が採用され、船用補助ボイラと陸用汎用ボイラではりん酸塩系アルカリ処理が一般的である。プラント及び水処理方式が似ている船用補助ボイラと陸用汎用ボイラについてでも、両者の間の水質管理には以下のような相違がある。

- ① 陸用の給水及び補給水が用水またはイオン交換水であるのに対し、船用（外航船舶）では海水からの蒸化水である。
- ② 陸用では、陸用大型火力発電ボイラ以外海水混入の可能性は少ないが、船用では復水器やドレン冷却器の冷却を海水でおこなうため、殆どのボイラに海水混入の可能性がある。
- ③ 船用では、据付面積の小さいボイラが求められることにより、高性能、コンパクトな伝熱面蒸発率の高いボイラが採用され、また負荷変動が激しいので、ボイラ水の濃縮管理基準は低く設定される。
- ④ 陸用プラントに比べ、船用では、復水を出来る限り再生利用するため、その回収率（ドレン回収率）は高い。また、濃縮されたボイラブロー水は船外に排出される。

このように、船用ボイラと陸用ボイラの水質管理には、①補給水の水質、②プラント水の汚染源、③ボイラ水の濃縮管理基準、④復水の回収率、⑤ボイラブロー水の排出場所などに相違がある。従って、船用ボイラの水質管理を論じるために、これらの相違について、船用独自の水質管理及び処理に関する調査研究が必要である。とくに①、②は、船用の水質管理が、海水成分に依存するところが大きいことを示唆し、船用独自の研究として、海水成分によるボイラ水質の変化の予測が非常に重要であることを意味するものである。

2.3 船用補助ボイラプラントの水質管理の現状

1977 年以降、VLCC のディーゼル主機化が進み、現在では LNG 船を除きすべて補助ボ

イラといってもよい⁽⁵⁾⁽⁶⁾。70年代の補助ボイラの型式は、二胴水管ボイラ、二重蒸発ボイラ、丸ボイラ及び横煙管式堅型ボイラ(コ克蘭形)が大勢を占めていた⁽⁷⁾⁽⁸⁾が、省スペース化、高性能化のために現在では、二胴水管ボイラ、縦水管／縦煙管堅型ボイラ、コンポジットボイラに変わってきている⁽⁹⁾。これにより構造も複雑になり、ボイラ水質管理の目安となる伝熱面蒸発率が高くなっている。また、水処理方式に関しては、従来通りアルカリ処理が採用されているが、清缶剤は分散剤を混入した多目的一液性清缶剤に変わりつつある。一方、船舶は近代化や混乗化を経験し、現在、用船化による途上国船員の採用、日本人船員の激減により、水質管理にまで手が届かない現状がみうけられる。水質管理に起因する事故は、海水混入などの非常時に起こるキャリオバ、スケール付着などから生じる二次損傷を誘発するものと、水質管理の必要性の認識・知識不足から生じる経年的に現れるスケール付着、腐食のようなものに大別できるが、前者の対応には敏感であっても、重大事故につながるおそれのある後者に対して比較的鈍感なようである。このようにボイラの構造及び清缶剤などのハード面はかなり進歩してきているが、水質管理に対する知識などソフト面での適応が後退してきている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

船用補助ボイラは前述したようにVLCC用水管ボイラとその他の船舶に据え付けられるボイラに大別できる。また、その圧力に応じた水質管理基準のもとで清浄剤(清缶剤、スラッジ分散剤及び脱酸素剤)が使い分けられている。一般に外航船では、補給水は造水器からの蒸化水が採用され、内航船では、用水を軟水処理した軟化水を使用する場合と、用水又は飲料水を直接使用する場合がある。浸管型真空一段式造水器の蒸化水は、塩分濃度(保証:4ppm)2ppm程度、フラッシュ式造水器で1ppm程度に保持される。復水の回収率は95%~98%程度で、pHは8~9である。復水から混入される油分、腐食生成分はカスケードタンクで前処理される。

1995年の実船の調査⁽⁴⁾によれば、復水の水質測定項目は、外航船のVLCCではpH、塩化物イオン、電気伝導率が測定され、VLCC以外ではpH、塩化物イオンの濃度が測定されている。しかし、何も測定しないという回答が41%を占めている。また、内航船では硬度だけが測定されているが、何も測定しないという回答も全体の33%を占める。復水器、ドレン冷却器出口又は給水ポンプ入口に塩分濃度計(検塩計)が装備される場合もあるが、混入海水用センサーとして採用されるもので信頼性は低い。ボイラ水の水質測定項目は、VLCC以外に搭載するボイラでは、pH、りん酸イオン、塩化物イオン、酸消費量(pH8.3)、酸消費量(pH4.8)が測定され、VLCCでは、さらに電気伝導率、残留ヒドラジンが加わる。両者の大きな違いは、VLCCに搭載するボイラではヒドラジン系脱酸素剤が定量連続注入され、溶存酸素による腐食に対処していることである。しかし、脱気器は殆ど装備されていない。

これらの水質分析作業及びボイラ水ブローを含めた水質管理は、外航船では6~10日ごとに、内航船では1~2日ごとに、乗組員によって行われる。また、ブローの基準は大型タンカ

表2.1 外航船舶の水処理が起因する事故例(船社・ボイラメーカー3社から提供)

事例	発生日月	ボイラ型式	事故内容	発生原因	今後の対策	備考
* 1	1990-4	立てボイラ	下部ドラムにスラッジ100～150mm程度の堆積と水管に3～4mmのスケール付着及び一部変形。 過熱器管のベント部で管破漏。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	給水に用水を使用したにも関わらず、水処理の履行を怠った。
2	1990-12	排ガスエコノマイザ	炉筒後部グーズネック、影影部、炉筒底部などに硬質のスケールが付着すると同時に、広範囲に最大3mm程度のピッチングが発生。	応力腐食割れ。(ベント部内側の管内表面を起点とした外部応力による脆性的な破損) 投水器からの海水浸入。 PO_4^{3-} 濃度の測定又は清缶剤自体に問題があったと推測される。 (Ca硬度過多ではアルカリの存在下で PO_4^{3-} と Ca^{2+} が結合し安くない沈澱白濁を起こすが、この現象が缶水に認められている) 長期間に至る水質管理の不手際により、多量の溶存酸素が浸入し、腐蝕皮膜を剥離、点食を進行させ、さらにスケールの付着が腐食を増大させた。水処理の不良。	ベント部曲加工時の残留応力除去処理を行うか、キヤリオバを防ぐ。 適正な水処理の必要性和プロローの履行。 海水浸入に対する早期処置の必要性。	管内面のスケール中にNa、Pなどの清缶剤の成分が認められた。
* 3	1991-1	丸ボイラ	大量のスケールの付着と腐食(腐蝕の点在)による水冷壁管の破孔。スケール成分は Fe_2O_3 主体。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	船内では当面の処置とし、復水器にソーダストの投入及び缶水のフロートと清缶剤の投入、缶水試験を繰り返して進行していたと報告されている。
* 4	1992-3	二胴水管ボイラ	水管の蒸発管中央部にピッチング及び亀裂発生と煙管下部取付部にスラッジの堆積とピッチングの発生。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	89年頃から水冷壁管の亀裂、破孔が多発し、最終的には全水冷壁を取替えている。また腐食程度の低い蒸発管についても取替えを余儀なくされる可能性が残る。(竣工:80年)
* 5	1992-6	立てボイラ	缶水の濃度上昇により、キヤリオバ発生。ターボ発電機のトリップに至る。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	Ca硬度によるスケールが付着、付着部では酸腐食が発生すると共に、管表面の高濃度でアルカリ腐食が発生。 復水器出口に換算計が設置されていた。この時のCl ⁻ 濃度の測定値は250ppmで、缶水のCl ⁻ 濃度は1500～2000ppmであったと報告されている。
* 6	1992-8	丸ボイラ	ボドラム内のモリソン炉筒外面に最大30mmの腐食が広範囲に発生。キヤリオバにより過熱器管全面にアルカリ腐食の発生。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	管内面のスケール中にNa、Pなどの清缶剤の成分が認められた。
* 7	1993-4	立てボイラ	下部筒体水出口反付部にスラッジ150mm程度の堆積と水管に1～2mmのスケール付着、また一部水管の変形。	水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	給水に軟化水を使用したにも拘らず、清缶剤の投入及び軟水器の使用を怠った。
* 8	1993-4	排ガスエコノマイザ		水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	
* 9	1993-6	立てボイラ		水処理の不良。	適正な水処理の必要性和プロローの履行。	

* : 水処理の設備不足により生じたと思われる事故例。

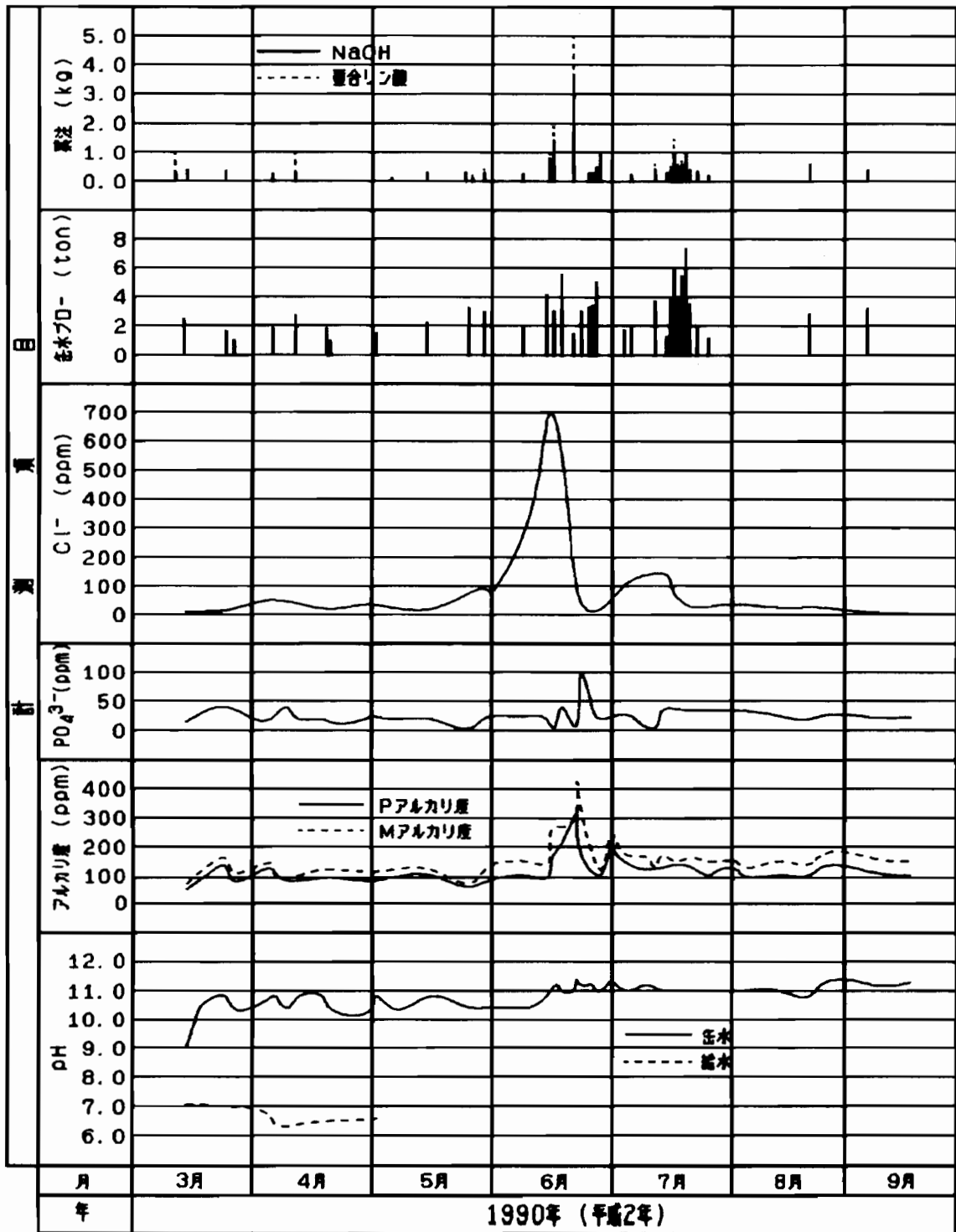


図2.1 実船の水質管理データ

ーに搭載するボイラで塩化物イオンは 20ppm 未満、その他の外航船で 20～50ppm、内航船では 50ppm～100ppm を目安としている。使用する清缶剤はりん酸塩系アルカリ清缶剤で、多目的一液性清浄剤を使用するような混合注入方式が主流になっている。また、水質管理に起因するトラブルは、外航船では、①溶存酸素による腐食、②混入海水による塩化物イオン濃度の上昇、③用水を補給水として直接使用したため生じたボイラ水質管理の不具合、などが報告され、内航船では、①溶存酸素による赤さびの発生、②スケール障害、③復水系の腐食、などが報告されている。

表 2.1 は 1993 年に調査した補助ボイラの水質管理に起因する事故例である。図 2.1 は実船でのボイラ水質管理データを示すが、混入海水によってかなりの復旧作業を要している。なお、最近のボイラ設計において、激しい価額競争の結果として、蒸発量のマージンを取らないどの余裕がない状態になってきており、これによるキャリオーバー発生による二次損傷が多く誘発されている。また、海水混入の危険性を無くすために、ドレン冷却器の冷却管の材質を銅材からチタンに変更する例もある。

2.4 船用補助ボイラの水質管理基準

船用補助ボイラの水質管理基準値は、前述した通り現在まで統一された値はない。外航船での急激な乗組員の形態の変化、船用補助ボイラのコンパクト化、多目的一液性清浄剤の採用などによるヒューマンエラーから生じる事故を回避するために、実船条件に合わせた船用ボイラの水質管理基準値を明記することが必要になってきている。そこで、ここではボイラ研究小委員会(JIME、エネルギーシステム研究委員会)委員により 1997 年に調査提案された、船用補助ボイラの水質基準の推奨値の骨子について記載する。

1997 年の船用補助ボイラの水質管理基準値の具体例として、JISB8233(1989)、栗田工業会社⁽¹⁾、商船三井会社(当時、大阪商船三井船舶)、日本郵船会社⁽¹²⁾、三菱重工業会社の水質基準管理値を、1MPa 以下、1MPa～2MPa、2MPa～3MPa の圧力別に表 2.2、表 2.3、表 2.4 に示す。また表 2.2、表 2.3 の右端には、それぞれの水質項目について実船でどの程度測定されているのか、1995 年の調査結果⁽¹³⁾を示している。これらを参考に、船用ボイラの水質管理項目とその管理基準値を提案することにより、今後の船用ボイラ水質管理の自動化の基礎研究として、必要な管理項目とその値を明確にする。

なお、1999 年 JISB8223 において、陸用ボイラの水質管理基準値の注釈中で、漸く船用ボイラの水質管理基準について明記されたが、この基準値については、1997 年のボイラ研究小委員会により提案された内容に近い値で記されている。

表2.2 船用ボイラの水質管理基準値 (1MPa以下)

区分	管理基準設定者	JIS B8223 (1989)								栗田工業				大阪商船三井船舶		日本郵船	三菱重工	実験での水質測定の場合 内航 (24隻) 外航 (44隻)				
		丸ボイラ				水管ボイラ				丸ボイラ				水管ボイラ					補助ボイラ	補助ボイラ		
		≤30 原水	30~60 軟化水	>60 軟化水	>50 軟化水	原水	軟化水	蒸化水	原水	蒸化水	原水	軟化水	蒸化水	原水	軟化水						蒸化水	原水
給水	ボイラの種類 伝熱面蒸発率 kg/m ² h																					
	補給水の種類																					
	pH at 25℃	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9				
	硬度 ppm as CaCO ₃	≤60	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	MAX. 1	MAX. 1				
	油類 ppm	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	-	-				
	溶解酸素 ppm	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ	MAX. 0.5	MAX. 0.5				
缶水	シリカ ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	銅 ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	鉄 ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	ヒドラジン ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	電気伝導率 μs/m at25℃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	処理方式	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic	Caustic				
	pH at 25℃	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8				
	Mアルカリ度 ppm as CaCO ₃	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	250~700	250~700	250~700	250~700	250~700	250~700	250~700	250~700	250~700	100~800	100~800				
	Pアルカリ度 ppm as CaCO ₃	80~600	80~600	80~600	80~600	80~600	80~600	200~600	200~600	200~600	200~600	200~600	200~600	200~600	200~600	200~600	80~600	80~600				
	全硬度総量 ppm	≤4000	≤3000	≤2500	≤2500	≤2500	≤2500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
缶水	電気伝導率 μs/m at25℃	≤600	≤450	≤400	≤400	≤400	≤400	≤200	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	MAX. 400	MAX. 400				
	Cl ⁻ ppm	≤600	≤500	≤400	≤400	≤400	≤400	≤100	≤50	≤50	≤50	≤50	≤50	≤50	≤50	≤50	MAX. 400	MAX. 400				
	PO ₄ ³⁻ ppm	10~50	10~50	10~50	10~50	10~50	10~50	20~100	20~40	20~100	20~100	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40				
	NH ₄ ⁺ ppm	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	0.1~1.0	-	-				
	SiO ₂ ppm	-	-	-	-	-	-	≤200	≤50	≤200	≤50	≤200	≤50	≤200	≤50	≤200	-	-				

* 栗田工業基準値は、栗田ハンドブック第3版(1995.3.25)に記載された値。

* 大阪商船三井船舶基準値は、1990.7.26に改訂された値。

* 日本郵船基準値は、郵船機関士会誌、船用機関第57号(197.7)に記載された内容に準じた値(改訂1994.12.16)。

* 三菱重工基準値は、1993/1994年にWESJボイラ研究小委員会において調査した値。

* 実験の水質項目計測割合は、95%以下に主ボイラ対応に定められ、3 MPa以下のボイラはJIS B8223を基に制定された値。

* 油類及び溶解酸素の項目で、“低く保つ”と記したが、その一部が原文で“低く保つことが望ましい”と記載されている。

* 処理方式のLow-pHは、Coordinated Phosphate Treatment のNa/P₂O₅モル比を適正に調整した方式。

* ヒドラジン含有量は、ヒドラジンを脱酸剤として注入する場合に適応。

表2.3 船用ボイラの水質管理基準値 (1MPa～2MPa)

	管理基準設定所	JIS	栗田工業	商船三井	日本郵船	三菱重工	実船での		
区分	ボイラの種類	水管ボイラ	水管ボイラ	補助ボイラ	補助ボイラ	補助ボイラ	水質測定割合		
	伝熱面蒸発率 kg/m ² h	-	-	-	-	-	二胴水管ボイラ(17隻)		
給水	補給水の種類	イオン交換水	蒸化水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	蒸留水		
	pH at 25℃	8.0～9.5	8.0～9.2	栗田工業 に 準 ず る	8～9	7～9	88%		
	硬度 ppm as CaCO ₃	0	≤1		0	<1	6%		
	油脂類 ppm	低く保つ	低く保つ		低く保つ	低く保つ	6%		
	溶存酸素 ppm	≤0.5	低く保つ		≤0.5	≤0.5	24%		
	シリカ ppm	-	-		-	-	0%		
	銅 ppm	-	-		-	-	6%		
鉄 ppm	≤0.1	≤0.1	-		-	12%			
缶水	ヒドラジン ppm	-	-	≥0.01	-	47%			
	電気伝導率 ms/m at25℃	-	-	-	-	41%			
	処理方式	Caustic	Low-pH	Caustic	Caustic	Caustic	Low-pH	Caustic	
	pH at 25℃	10.5～11.5	9.8～10.8	10.3～11.3	10.8～11.3	10.5～11.5	10.0～10.8	10.8～11.3	100%
	Mアルカリ度 ppm as CaCO ₃	≤250	≤130	-	-	≤250	≤130	-	65%
	Pアルカリ度 ppm as CaCO ₃	≤200	≤100	-	50～150	≤200	≤100	-	94%
	全蒸発残留物 ppm	-	-	-	-	≤500	≤500	≤2000	18%
電気伝導率 ms/m at25℃	≤150	≤120	≤80	-	≤100	≤80	-	65%	
Cl ⁻ ppm	≤150	≤150	≤10	≤20	≤10	≤10	<300	100%	
PO ₄ ³⁻ ppm	10～30	10～30	10～30	20～40	10～30	20～70	20～40	100%	
NH ₄ ⁺ ppm	0.1～0.5	0.1～0.5	0.1～1.0	0.1～0.2	0.1～1.0	0.1～1.0	-	65%	
SD ₁ ppm	≤50	≤50	≤20	-	≤10	≤10	-	6%	

表2.4 船用ボイラの水質管理基準値 (2MPa～3MPa)

	管理基準設定所	JIS	栗田工業	日本郵船	三菱重工		
区分	ボイラの種類	水管ボイラ	水管ボイラ	補助ボイラ	補助ボイラ		
	伝熱面蒸発率 kg/m ² h	-	-	-	-		
	補給水の種類	イオン交換水	蒸化水	蒸留水	蒸留水		
給水	pH at 25℃	8.0～9.5	8.0～9.2	8～9	7～9		
	硬度 ppm as CaCO ₃	0	≦1	0	0		
	油脂類 ppm	低く保つ	低く保つ	低く保つ	低く保つ		
	溶存酸素 ppm	≦0.1	低く保つ	≦0.1	≦0.1		
	シリカ ppm	-	-	-	-		
	銅 ppm	-	-	-	-		
	鉄 ppm	≦0.1	≦0.1	≦0.1	-		
	ヒドラジン ppm	≧0.2	-	≧0.01	-		
	電気伝導率 ms/m at25℃	-	-	-	-		
缶水	処理方式	Caustic	Low- pH	Caustic	Caustic	Low- pH	Caustic
	pH at 25℃	10.0～11.0	9.4～10.5	10.0～11.0	10.0～11.0	10.0～10.8	10.5～11.0
	Mアルカリ度 ppm as CaCO ₃	≦150	≦100	-	≦150	≦100	-
	Pアルカリ度 ppm as CaCO ₃	≦120	≦80	-	≦120	≦80	-
	全蒸発残留物 ppm	-	-	-	≦500	≦500	≦700
	電気伝導率 ms/m at25℃	≦100	≦80	≦60	≦100	≦80	-
	Cl ⁻ ppm	≦100	≦100	≦10	≦10	≦10	≦100
	PO ₄ ³⁻ ppm	5～15	5～15	10～30	5～20	20～70	5～15
	N ₃ H ₄ ppm	-	-	0.1～1.0	-	-	-
	SD ₁ ppm	≦50	≦50	≦10	≦10	≦10	≦50

2.4.1 水質管理項目

(1) 給水

表 2.2～表 2.4 の各所の給水の測定項目は 1 社を除き pH、硬度、油脂類、溶存酸素について記され、鉄分についてもボイラ型式、圧力区分に応じて基準値を設けている。また使用圧力の上昇とともに、ヒドラジンの測定を要求している。しかしながら 1MPa 以下の実船での水質測定項目は、内航船では硬度成分、外航船では pH のみで、しかもその割合は 50% 以下である。また 1MPa～2MPa ではヒドラジンの測定が加わるが、その測定割合も 50% 以下である。現状のほとんどの船用補助ボイラでは、給復水管理は特別にこれといって行われず、必要に応じて対処されている。溶存酸素は給水を加熱することでできるだけ低く保ち、油脂類はオブザベーションタンクで分離、腐食生成物などはカスケードタンクでフィルタリングしている。海水成分の混入または軟化装置からの硬度リークを予防する意味で電気伝導率または硬度の監視が必要になるが、連続監視するために、外航船舶では、造水器出口、復水器出口などに塩分計を取り付け、内航船舶では軟化装置からの硬度リークを監視する場合もある。

新造、或いはボイラ運転再開時といった特に非定常時には、配管や熱交換器からの腐食生成物がボイラへ持ち込まれる可能性があり、給復水系の防食に対して給水中の鉄分の分析が必要である。鋼材製の配管や熱交換器についての給復水系の防食及びボイラへの鉄分の搬入を抑制するには、給復水の pH を高目 (pH8.5～9.2) に維持すればよい。このため、一部の船舶では、ボイラ水中の残留ヒドラジンの一部が分解して生成するアンモニアにより復水の pH は上昇させている。薬品メーカーでは、アンモニアは高濃度になると銅製熱交換器をアンモニアアタックする恐れがあるから、給復水系の pH 調整には中和性アミンを用いることを推薦している。なお給水の鉄分については、分散剤を配合した清缶剤を用いることで管理できる場合もある。

船舶という特殊な環境を考えたとき、給水に対する各管理項目の測定は必須の条件とはいいがたいが、以上述べたことから給水の pH の確認、海水混入または硬度リークを連続監視することは必要である。また、新造、或いはボイラ運転再開時といった非定常時には、水質が安定するまで、給水の鉄分を測定する必要がある。

(2) ボイラ水

ボイラ水に関して表 2.2～表 2.4 に示される各所の測定項目をみると 1MPa 以下、1MPa～2MPa の共通測定項目は、“①pH、②塩化物イオン、③りん酸イオン、2MPa～3MPa では“④シリカ”がそれに加わる。同じアルカリ処理を採用しながらも共通項目以外は各所で測定項目に差がみられる。このような相異があるという事実は、共通項目以外は削除し得ることを

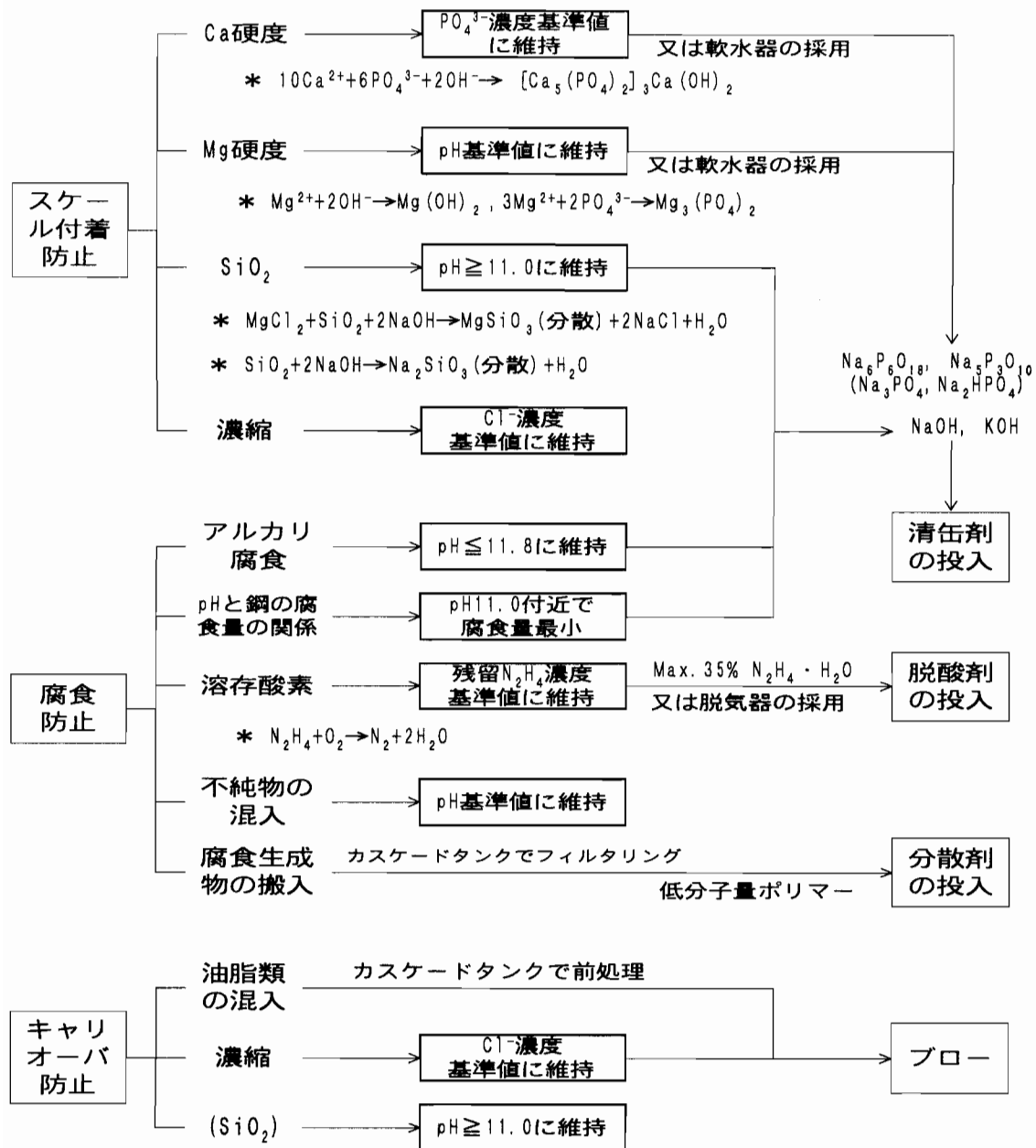
意味しているように思われる。次にその点について考える。

全蒸発残留物についてであるが、これが高くなると、溶解度の低い溶解性蒸発残留物はスケールの原因となり、懸濁性蒸発残留物はスラッジ化する。従って、その監視は必要だが、測定に時間を要するため、溶解性蒸発残留物と相関の強い電気伝導率を測定することで、全蒸発残留物の監視を行う。これと同じような関係が電気伝導率と塩化物イオン濃度との間にもある。1MPa 以下のボイラを有する船舶に電気伝導率計が装備されるケースは少ない。従って、アンケートによる実船での水質測定割合も少ない。この場合は塩化物イオン濃度の測定で代替できると思われる。一般に塩化物イオン濃度の測定目的は、缶水の濃縮管理、腐食の抑制とされているが、船舶では海水混入の発見と同時に、全蒸発残留物の監視も兼ねている。

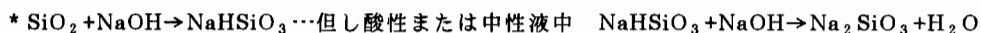
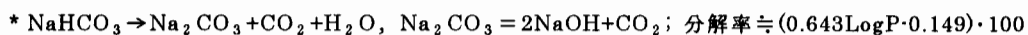
P、Mアルカリ度については次のように推測される。一般にボイラ水のシリカ濃度が高いほどPアルカリ度に対する pH は低くなる傾向にあるが、蒸留水を給水とするボイラではシリカ濃度が低いため、またPアルカリ度は清缶剤の成分と考えられるので、pHを管理すればPアルカリ度を管理する必要はなくなる⁽¹⁴⁾。もともと P、M アルカリ度の基準値は pH の基準値に準じた値で、pHとPアルカリ度また Pアルカリ度とMアルカリ度の相関性が高いことから得られた値と思われる。従って、その範囲は給水の種類、性状及び採用する清缶剤などにより左右される。Pアルカリ度を管理する主な目的は、シリカによるスケール形成の防止と pH を間接的に管理すること、またMアルカリ度についてはキャリーオーバーの防止である。

シリカの制限値はボイラ水の pH (アルカリ度) によって決まる。例えば、苛性ソーダで pH11.0 まで上昇させれば、シリカ約 30ppm はボイラ水中にメタ珪酸ソーダとして溶解できる。この場合給水中のシリカ濃度が 0.1ppm とすれば濃縮倍数 300 まで対応できる。従って塩化物イオンの濃縮倍数が 300 以下であれば、シリカを測定する必要はない。給水中の塩化物イオン濃度が 1ppm とすれば、ボイラ水中の塩化物イオン濃度が 300ppm 以下に設定されればよい(フラッシュ式造水装置は電気伝導率 0.1~0.2mS/m、塩化物イオン 1ppm、シリカ 0.1ppm の能力があるといわれている)。一般に軟水を給水とするボイラでは、シリカ濃度の 1.7 倍以上のPアルカリ度を保持しメタ珪酸ソーダにして処理する。船舶の場合、復水の回収率は 95%以上といわれているので、補給水に含まれるシリカ濃度は前述する以上に許容できる。pH を 11.0 で管理するような低圧ボイラであればほとんどシリカを測定する必要はない。従ってアンケートによる実船の 1MPa 以下、1MPa~2MPa ボイラでシリカの測定がほとんど行われないのは、シリカ濃度の分析装置が高価なこともあるが、上述のような理由によるものと考えられる。しかし 2MPa~3MPa のボイラでは、伝熱面における濃縮層を考慮して、pH の基準値が低下するのでメタ珪酸ソーダとして溶解できるシリカの量が減少する。また高圧になるほどシリカの蒸気への溶解が著しくなるのでシリカ濃度の測定が必要となる。

残留ヒドラジンの測定割合が 1MPa 以下のボイラで少ない理由は、脱酸素剤が使用されて



軟化給水の缶水中の pH に影響を与える要素 (P:ボイラ圧)



りん酸ナトリウム水溶液(1%Sol'n)の pH

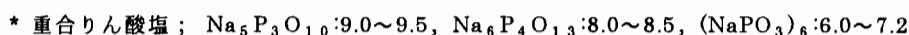
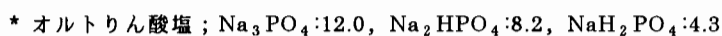


図 2.2 船用補助ボイラの水質管理の概要

表 2.5 船用補助ボイラの水質管理基準値

区分	船種	内航船	一般外航船	VLCC	
	圧力	1 MPa 未満	1 MPa 未満	1.8 MPa	2.2 MPa
	補給水	原水・軟化水	蒸留水（蒸化水）		
給水	p H	7～9	7～9.2		
	硬度 mg CaCO ₃ /l	連続監視（≤1）	－		
	塩分濃度	必要各所の連続監視			
	油脂類	オブザーベーションタンクまたはカスケードタンクで監視			
	鉄 mgFe/l	非定常時の監視（≤0.3；安定状態に至るまで）			
ボイラ水	処理方式	アルカリ処理	アルカリ処理	アルカリ処理	アルカリ処理
	p H	11.0～11.8	10.5～11.5	10.5～11.5	10.0～11.0
	酸消費量(pH8.3) mg CaCO ₃ /l	適宜	－	－	－
	酸消費量(pH4.8) mg CaCO ₃ /l	適宜	－	－	－
	塩化物イオン mgCl ⁻ /l	100 以下	50 以下	20 以下	20 以下
	りん酸イオン mgPO ₄ ³⁻ /l	20～100	20～40	10～30	5～25
	残留ヒドラジン mgN ₂ H ₄ /l	0.1～1.0	0.1～1.0	0.1～1.0	0.1～1.0
	シリカ mgSiO ₂ /l	－	－	－	10 以下

いないからである。オーナーからの支給がないことと、ヒドラジン投入装置が装備されていないためである。給水に蒸留水を使用する場合は、シリカなどのスケール成分は少ないが、溶存ガスが多く混入するために防食を主目的に管理する必要がある。とくに最近の伝熱面熱負荷の高いボイラでは、脱酸素処理が必要と考える。なお表 2.2 では1社を除きヒドラジンの基準値を定め、表 2.3 で調査した 2 胴水管ボイラではすべてにヒドラジンが投入されていた。（表 2.2～表 2.4 の給水と缶水の両方にヒドラジン(N₂H₄)の項目を記し、紛らわしいが、忠実にアンケート結果を記したためである）

現在の船用補助ボイラの水質管理の骨子を図 2.2 に示す⁽¹⁵⁾。このように pH、りん酸イオン濃度、塩化物イオン濃度、残留ヒドラジン濃度を管理基準値に保てば、腐食生成物、油脂類はカスケードタンクで除去できるので、スケールの付着、腐食、キャリアーバを防ぐことが可能である。ただしシリカについては、メタ珪酸ソーダとしてボイラ水に溶解することの出来る濃度を越えないことが必要となる。

JIS で記載される管理基準項目と各社の基準項目または実船での水質測定項目は、水質管理に対する基本的考え方は同じでも異なるところが多い。そこで最低限必要な水質管理項目として pH、りん酸イオン濃度、塩化物イオン濃度、残留ヒドラジン濃度、(シリカ濃度: 2~3MPa)を提案したい。なお最近、ヒドラジンは毒性が強いため、脱酸素剤としての採用を規制するような傾向にあるが、現在、ノンヒドラジン用脱酸素剤として、カルボン酸塩やタンニンを用いた薬品^{(16) (17)}が開発されている。

2.4.2 水質管理基準値

(1) 給水

給水についての水質管理としては、給水の pH の確認、海水混入または硬度リークを連続監視することが要求される。また、新造、或いはボイラ運転再開時といった非定常時には、水質が安定するまで、給水の鉄分を測定することが望ましい。表 2.5 に実船に合わせた水質管理基準を提案する。

(2) ボイラ水

水質管理基準値は管理項目と同様に各社によって差がある。JIS、三菱重工業会社の水質管理基準値は限界值的な意味合いが強いが、栗田工業会社、商船三井会社、日本郵船会社の基準値は実際の船舶での管理状況に合わせた値になっている。アルカリ処理の実績及びボイラ取扱者いわゆるソフト面を考えれば、実際の管理状況に合わせた管理項目と基準値を提起することが必要である。栗田工業会社、商船三井会社、日本郵船会社の水質管理項目の pH、りん酸イオン濃度、塩化物イオン濃度、残留ヒドラジン濃度、シリカについて注目すれば、よく似た値が基準値として採用されている。それらの大きな相違点は、蒸留水を補給水とした 1MPa 以下級のボイラの塩化物イオン濃度の値である。それぞれ 50ppm、30ppm、20ppm としているが、ボイラ研究小委員会のアンケートによる塩化物イオン濃度の値(ブローの判断基準値)では、1MPa 以下のボイラで軟化水を用いるボイラでは 100ppm、蒸留水を用いるボイラでは 20~50ppm(10 日前後でブロー)、また 1.57~2.65MPa のボイラでは 10~20ppm(2~3 日でブロー)がほとんどであった⁽⁴⁾。従って実船に合わせた値にするならば、上限値 50ppm で差し支えない。

りん酸イオンはスケール成分の除去のために用いられ、ボイラ水中に存在すればよいと考えられるので、あまり基準値について気にする必要はない。しかし、過剰に入れすぎれば当然悪影響となり、また圧力(温度)の上昇とともにりん酸イオンのハイドアウトによるアルカリ腐食を考えた基準値が要求される。

前項で示した最低限必要とされる水質管理項目、pH、りん酸イオン濃度、塩化物イオン濃度、残留ヒドラジン濃度の値について、ボイラ研究小委員会のアンケートによる実船での測定値及び栗田工業会社、大阪商船三井船舶会社、日本郵船会社の基準値を参考にして、表 2.5 に補助ボイラの水質管理基準値を提案する。なお、削除した項目、Pアルカリ度、Mアルカリ度、全蒸発残留物、電気伝導率について、3社の基準値に差があるがこれらは採用薬品の種類などにより異なってくるためであろう。ただし、シリカについては pH、塩化物イオン濃度が決まれば基準値を推定でき、また圧力・温度の高い VLCC 用ボイラの水質管理については、りん酸イオン濃度上限にも注意が必要となる。

2.5 結言

本研究では、最初に、船用ボイラプラントと陸用ボイラプラントの水質管理の相違が、①補給水の水質、②プラント水の汚染源、③ボイラ水の濃縮管理基準濃縮、④復水の回収率、⑤ブロー水の排出場所などにあることを記した。そして、船用ボイラプラントでは、海水成分がどのようにボイラ水質に影響を及ぼすのかを把握することが重要であることを指摘した。次に、船用補助ボイラプラントの水質管理の現状と実船の水質管理基準を調査することにより、船用補助ボイラの水質管理の項目とその基準値を提案した。これらの内容は、船用ボイラの安全性・信頼性の向上に貢献するばかりではなく、船用ボイラの水質管理の自動化を進めるために必要な管理項目とその値を示唆するものである。

従って、本章では、船用独自の水質管理に関する調査研究の必要性を指摘し、船用補助ボイラの自動化に必要な管理項目とその値を明らかにし、船用ボイラの自動化の進展に貢献するものである。

参考文献

- (1) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック第3版」、p520、(1995).
- (2) 船用機関学会エネルギーシステム研究委員会ボイラ研究小委員会:「船用補助ボイラの水質管理について」、研究報告 No.301、(1997).
- (3) 日本工業標準調査会審議(平河喜美男編集):「ボイラの給水及びボイラ水の水質JIS B8223」、日本規格協会、p4、p5、p8、(2000).
- (4) 船用機関学会エネルギーシステム研究委員会ボイラ研究小委員会:「船用補助ボイラにおける水処理自動化の見通しに関するアンケート調査結果のまとめ」、研究報告 No.284、(1995).
- (5) 大鹿正:「1999年におけるマリンエンジニアリング技術の進歩(5. ボイラ)」、船用機関学会誌、Vol.35、No7、p440、(2000).
- (6) 松山陽一:「1900年における船舶機関技術の進歩(5. ボイラ)」、船用機関学会誌、Vol.26、No7、p324、(1991).
- (7) 佐々木正美:「ディーゼル船用補助ボイラの現状と今後の動向について」、船用機関学会誌、Vol.10、No1、p30、(1975).
- (8) 中原祐介・他:「ボイラの計画値の現状と調査」、船用機関学会誌、Vol.13、No5、p329、(1978).
- (9) 伊丹良治・西川榮一:「船用補助ボイラの現状調査」、船用機関学会誌、Vol.28、No12、p789、(1993).
- (10) 日本海事協会誌:「機関損傷統計」、No.208、Ⅲ、p267、(1989).
- (11) 船用機関学会エネルギーシステム研究委員会ボイラ研究小委員会:「ボイラ事故例」、第127回委員会資料127-7(1990).
- (12) 日本郵船機関長会編:「船用機関第五十七号」、郵船機関士会、p97、(1995).
- (13) 伊丹良治・梅田雅義・西川榮一:「船用補助ボイラにおける給缶水管理の自動化の見通し」、船用機関学会誌、Vol.30、No12、p869、(1995).
- (14) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック」、p520、(1988).
- (15) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義:「船用補助ボイラ給缶水管理の現状と信頼性向上のために」、日本船用機関学会誌、Vol.29、No2、p190、(1994).
- (15) 鈴木和男:「環境に配慮したボイラーの水管理」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.292、p14、(1998).
- (16) 栗田工業編:「安全性(非ヒドラジン)の高い新ボイラ薬品・ダイクリーン TL シリーズ」、栗田工業ケミカルサービス事業本部パンフレット.

第3章 混入海水によるボイラ水質の変化（Ⅰ）

－ pH モニタリングによる薬品注入制御の可能性と問題点－

3.1 緒言

ボイラの自動化は急激に進んでいるが、水質管理の分野はいまだ立ち遅れている。陸用ボイラプラントにおける水質管理自動化の現状報告⁽¹⁾⁽²⁾によると、その必要性が述べられているものの、丸ボイラや低圧水管ボイラの水質管理の自動化はほとんど進んでいない。船用ボイラでは ASHLAND-CHEMICAL、栗田会社等により自動化機具の開発⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾が進められているものの、普及は陸用以上に遅れている。水質管理の自動化が遅れている原因の1つとして、ボイラ水質の変化が正確に把握できないことがある。水質管理の自動化に関して、陸用ボイラと船用ボイラの大きな相違点は給水源、即ち前者は用水であり後者は海水である。硬度リークは陸用ボイラで純水装置、軟水装置などの機能低下により生じるのに対し、船用ボイラでは造水器、軟水装置などの機能低下により生じる。とくに外航船舶では、造水器が装備され、海水蒸発による蒸化水を給水・補給水として使用するため、ボイラ水の濃縮は海水成分に因るところが大きい。また復水器、ドレン冷却器などからの海水混入の可能性もある。従って、船用ボイラの水質管理では海水成分への対応が要求される。最近では 多目的一液性清浄剤を使用し、ボイラ薬品を自動連続注入させるシステム⁽⁵⁾もあるが、給水中に海水が混入した場合などに対処出来ない。

前章では、船用補助ボイラプラントの水質管理の現状と実船の水質管理基準を調査することにより、船用独自の水質管理に関する調査研究の必要性を指摘し、補助ボイラの自動化に必要な管理項目とその値を明らかにした。本章では、船用ボイラの水質管理の自動化を進めるために、船用独自の水質管理に関する研究として、最も問題となる海水混入を対象にボイラ水質の変化を実証実験にて調査する。調査する水質項目は、前章の研究で明らかにした、pH、りん酸イオン濃度、塩素イオン濃度（または電気伝導率）とし、あわせて pH モニタリングによる薬品注入制御の可能性と問題点について検討を行う。

3.2 実験装置と実験方法

ボイラ水サンプリング装置など実験装置の概略を図 3.1 に示す。実験に使用したボイラ B は特殊循環式ボイラ（最高蒸気圧；2.16MPa、常用圧；1.27～1.57MPa、相当蒸発量；2000kg/h、初期保有水量；322L）で、比較的時定数の小さいボイラである。図に示すように、

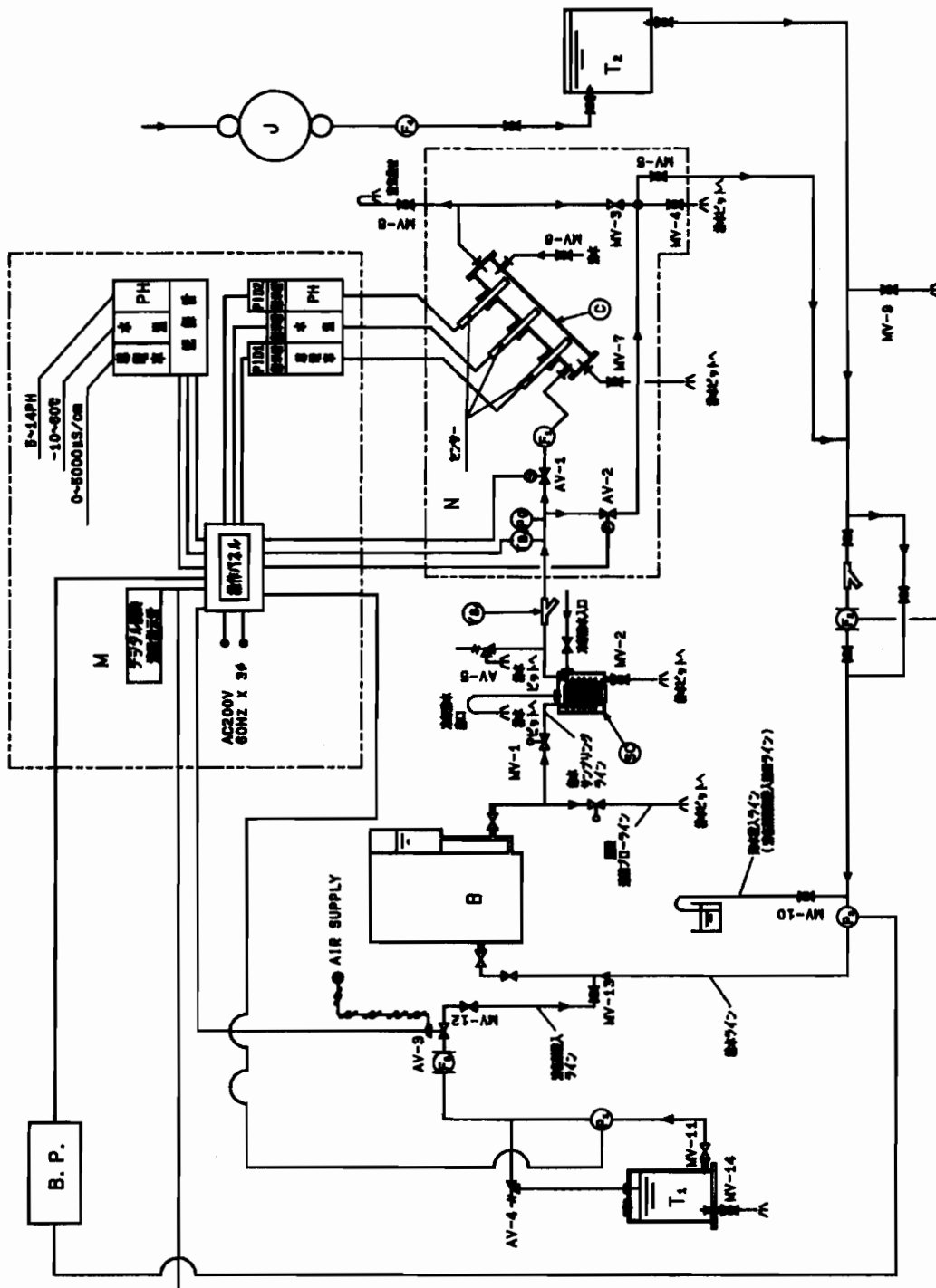


図3.1 実験装置の概略図

給水は混床型純水装置 J を通し電気伝導度 0.2mS/m 以下に処理している。ボイラ水サンプリングラインのセンサーチャンバー C に pH ガラス電極、電気伝導度(EC)セル、温度センサーを設置し、その各値を記録表示させる。pH センサーの流動電位による誤差を無くするため流量計 FI を設けるとともに、センサーチャンバー出口側に手分析用サンプル取り出し口 MV-4 を設けてある。海水注入は給水ポンプ P2 の1次側から規定量注入できるようにした。なお後述する実験(1)での EC センサー及び pH センサーまでのコラム部の容量は各々3.1L、3.7L、実験(2)でのそれらは各々0.9L、1.5L であった。実験(1)と実験(2)で容量が異なるのはサンプリングクーラー SC を取り替えたためである。

実験は次のようにして行った。ボイラ水質管理薬品は船舶で用いられているアルカリ上昇剤、りん酸塩、スラッジ分散剤、脱酸素剤を調合した市販品(一液性清浄剤)を使用した。薬品の初期投入は弁 MV-13 を介して行い、低圧ボイラでの通常目標値である pH:11.0、 PO_4^{3-} 濃度:30ppm 前後となるようにボイラ水の初期給水時に投薬した。常用圧でボイラ水中の pH、 PO_4^{3-} 濃度が安定状態となるのを見計らい、あらかじめ主成分を調査した海水を所定量注入した。なおボイラからのキャリオーバーによる誤差を無くするため、実験中は主蒸気弁を閉とした。ただし供試ボイラの給水制御が水位によるオンオフ制御のため、海水注入時に限り主蒸気弁を開とした。常用圧での給水ポンプ停止水位におけるボイラ水の容量は 322L、同ポンプの発停の給水量は約 5~15L/回である。

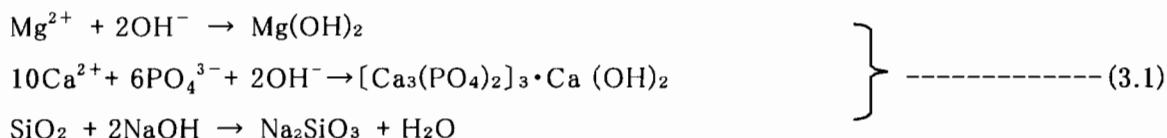
表3.1 海水分析値

	海水サンプルA 採取値; 弓削沖	海水サンプルB 採取値; 芦屋沖	海水サンプルC 採取値; 明石海峡
電気伝導率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	57,000	27,200	58,000
PH(at25°C)	7.6	6.9	7.6
$\text{m.mol}/\text{l}$	451.3	290.5	473.9
Cl^- ppm	16,000	10,300	16,800
Na^+ ppm	6,700	3,600	13,000
$\text{m.mol}/\text{l}$	44.4	86.0	60.5
Mg^{2+} ppm	1,080	2,090	1,470
$\text{m.mol}/\text{l}$	8.93	7.81	9.58
Ca^{2+} ppm	357	313	384
K^+ ppm	590	172	342
$\text{m.mol}/\text{l}$	0.0266	0.0849	0.0166
SiO_2 ppm	1.6	5.1	1.0
Mアルカリ度	104	66.7	104

3.3 理論値の算出方法

3.3.1 ボイラ水内での化学反応

各水質値が規制値以内であれば、pH 及び PO_4^{3-} 濃度に影響を与える清缶剤と給水中の硬度成分及びシリカとの化学反応は以下のように集約されと考えられる⁽⁶⁾。



上式によって pH 及び PO_4^{3-} 濃度を算出する。ただし給水中の溶存酸素は脱酸素剤で、鉄分はスラッジ分散剤で除去されるものとする。また実験に用いた海水の分析値を表 3.1 に示す。なお上式の SiO_2 の反応は硬度成分が存在すればイオン積の関係から Na_2SiO_3 にはならず MgSiO_3 の形をとるとするが、 OH^- の消費量はその場合でも同量となる。また、海水中の SiO_2 濃度は Mg^{2+} 濃度に比べて非常に小さいので、 SiO_2 の反応は上の反応式で代表させても精度上問題はない。

3.3.2 海水注入による塩素イオンの変化

海水注入後のボイラ水の Cl^- の ppm 濃度を α_1 (ppm)、海水中的 Cl^- のモル濃度を α_2 (mol/L)、ボイラ保有水量を X_1 (L)、海水注入量を X_2 (L)とすれば次の関係が得られる。ただし、 $X_1 \gg X_2$ なので $X_1 + X_2 \approx X_1$ とする。

$$\alpha_1 \approx (35453 \cdot \alpha_2 \cdot X_2) / X_1 \text{----- (3.2)}$$

3.3.3 海水注入による pH の変化

水のイオン積 ($-\log K_w$) は 25°C で $-\log K_w = 13.995$ 、また温度補正值として $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で $-0.029/^\circ\text{C}$ 、 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で $-0.038/^\circ\text{C}$ である⁽⁷⁾。従って例えば $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲にある温度 $T_1(^\circ\text{C})$ にあるサンプリング水の pH は次式で算出される。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log[\text{OH}^-] - \log K_w \\ &= 13.995 - 0.029 \cdot (T_1 - 25) + \log[\text{OH}^-] \text{----- (3.3)} \end{aligned}$$

薬品投入時のボイラ水の pH から算出される OH^- のモル濃度を $\beta_1(\text{mol/L})$ とし、海水注入により消費する OH^- のモル濃度を $\beta_2(\text{mol/L})$ とすれば、海水注入後のボイラ水中の OH^- のモル濃度 $[\text{OH}^-]_1$ は次のように変化する。

$$[\text{OH}^-]_1 = (X_1 \cdot \beta_1 - X_2 \cdot \beta_2) / X_1 \text{-----} (3.4)$$

ここで実験に用いた海水の Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 のモル濃度をそれぞれ $\gamma_1(\text{mol/L})$, $\gamma_2(\text{mol/L})$, $\gamma_3(\text{mol/L})$ とすれば、 β_2 は式(3.1)より下式で求められる。

$$\beta_2 = (2/10) \cdot \gamma_1 + 2 \cdot \gamma_2 + 2 \cdot \gamma_3 \text{-----} (3.5)$$

3.3.4 海水注入によるりん酸イオンの変化

薬品投入時のボイラ水の PO_4^{3-} のモル濃度を $\delta_1(\text{mol/L})$ とし、海水注入により消費する PO_4^{3-} のモル濃度を $\delta_2(\text{mol/L})$ とすれば、海水注入後のボイラ水中のモル濃度 $[\text{PO}_4^{3-}]_1$ は次のように変化する。

$$[\text{PO}_4^{3-}]_1 = (X_1 \cdot \delta_1 - X_2 \cdot \delta_2) / X_1 \text{-----} (3.6)$$

ただし δ_2 は式(3.1)より下式で求められる。

$$\delta_2 = (6/10) \cdot \gamma_1 \text{-----} (3.7)$$

3.3.5 各イオン濃度の補正

実験中のサンプリング水はすべてボイラ外へ排出しているが、この間その排出量に相当する給水が補給されている。従って前述した理論値を補正する必要がある。また、ボイラ給水装置はオンオフ制御なので保有水量は前述したように一定ではなく、307L～322L の間で変化しているため、これによる補正も必要である。

ボイラ水中の塩素イオンは、加熱、煮沸、濃縮などの処理によっても沈澱または分解することがない。この性質を利用し、ボイラ水質の安定状態時の Cl^- 濃度測定値と理論値の関係からボイラ保有水量を推定する。海水注入時の初期保有水量を X_1 (これは 322L に等しい)、測定時すなわち安定状態に達したときの保有水量を $X_0(\text{L})$ 、またサンプリング水の排出量を $y(\text{L})$ とすれば、それらの影響を補正した Cl^- 濃度 $\alpha(\text{ppm})$ は次式で推定できる。

$$\alpha \doteq [X_1 \cdot \alpha_1 - y \cdot \{ \alpha_1 + (X_1 \cdot \alpha_1 - y \cdot \alpha_1) / X_1 \} / 2] / X_0 \text{-----} (3.8)$$

上式で X_0 は 307L～322L なので、それを用いて計算すると表 3.2 及び表 3.3 の $\text{Cl}^- \cdot \text{THEO}$ の欄の値になる。これを右の測定値 CMG と比較し、それに近い側の値に相当する X_0 (表には () で示す) を採用することとした。

以上で $X_0(L)$ が決められたので、サンプリング水排出の影響を補正した OH^- のモル濃度 $[\text{OH}^-]$ (mol/L)、及び PO_4^{3-} 濃度 δ (ppm) は Cl^- 濃度の場合と同じ要領でそれぞれ下式により求められる。なお、キャリオーバーは起こさなかったものとし、その為の補正はしていない。

$$[\text{OH}^-] \doteq [X_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 - y \cdot \{ [\text{OH}^-]_1 + (X_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 - y \cdot [\text{OH}^-]_1) / X_1 \} / 2] / X_0 \text{-----} (3.9)$$

$$\text{pH} = 13.995 - 0.029 \cdot (T_1 - 25) + \log [\text{OH}^-] \text{-----} (3.10)$$

$$\delta \doteq [X_1 \cdot \delta_3 - y \cdot \{ \delta_3 + (X_1 \cdot \delta_3 - y \cdot \delta_3) / X_1 \} / 2] / X_0 \text{-----} (3.11)$$

$$\delta_3 = 94971 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_1 \text{-----} (3.12)$$

3.3.6 補正值の確認

上述の補正の方法が妥当かどうか、別途記録紙を用いた図式補正と比較して確認する。例として実験 1 (表 3.2) の計測時間 16:00～17:01 の結果をとりあげる。図 3.2 はセンサーチャンバー内の pH と温度の記録のコピー、及びそれらを利用して求めたモル濃度 $[\text{OH}^-]$ を示したものである。横軸には時間とともに排出したサンプリング水量を示してある。図で $[\text{OH}^-]$ 曲線に囲まれた面積を求めることで排出された OH^- のモル数を求めることができる。以下にこれで求めた値と、先の補正式から求めた値を比較して示すが、両者よく一致しており、前項による補正が妥当であることが確認できた。

(1) 記録紙から求めた pH 値

図 3.2 で $[\text{OH}^-]$ 曲線に囲まれた面積; 105.3cm^2 , 横軸目盛; $1 \times 1.0286\text{L/cm}$, 縦軸目盛; $1 \times 10^{-4}\text{mol/L/cm}$, pH の初期値(at 25°C); 11.03, ボイラ初期保有水量 X_1 ; 322L, 安定状態の保有水量 X_0 ; 322L, 海水投入量 X_2 ; 0.78L。

サンプリング水の排出により消費する OH^- のモル数を $S_1(\text{mol})$ とすれば、記録紙から次式で求められる。

$$S_1 = 105.3\text{cm}^2 \times 1.0286\text{L/cm} \times 10^{-4}\text{mol/L/cm} = 1.083 \times 10^{-2}\text{mol}$$

海水注入後のボイラ水中 OH^- の理論モル数を $S_2(\text{mol})$ とすれば、式(3.4)より次式で求められる。

$$S_2 = X_1 \cdot \beta_1 - X_2 \cdot \beta_2 = 2.780 \times 10^{-1}\text{mol}$$

従って、

$$\text{pH} = 13.995 + \log\{(S_2 - S_1) / X_0\} = 10.91$$

(2) 補正式(3.9), (3.10)から求めた pH 値

ボイラ水中の OH^- のモル濃度 $[\text{OH}^-]_1$ は式(3.4)より、 $[\text{OH}^-]_1 = 8.642 \times 10^{-4}$ である。これを用いて式(3.9)で補正すると、 $[\text{OH}^-] = 8.305 \times 10^{-4}$ となる。

従って、

$$\text{pH} = 13.995 + \log[\text{OH}^-] = 10.91$$

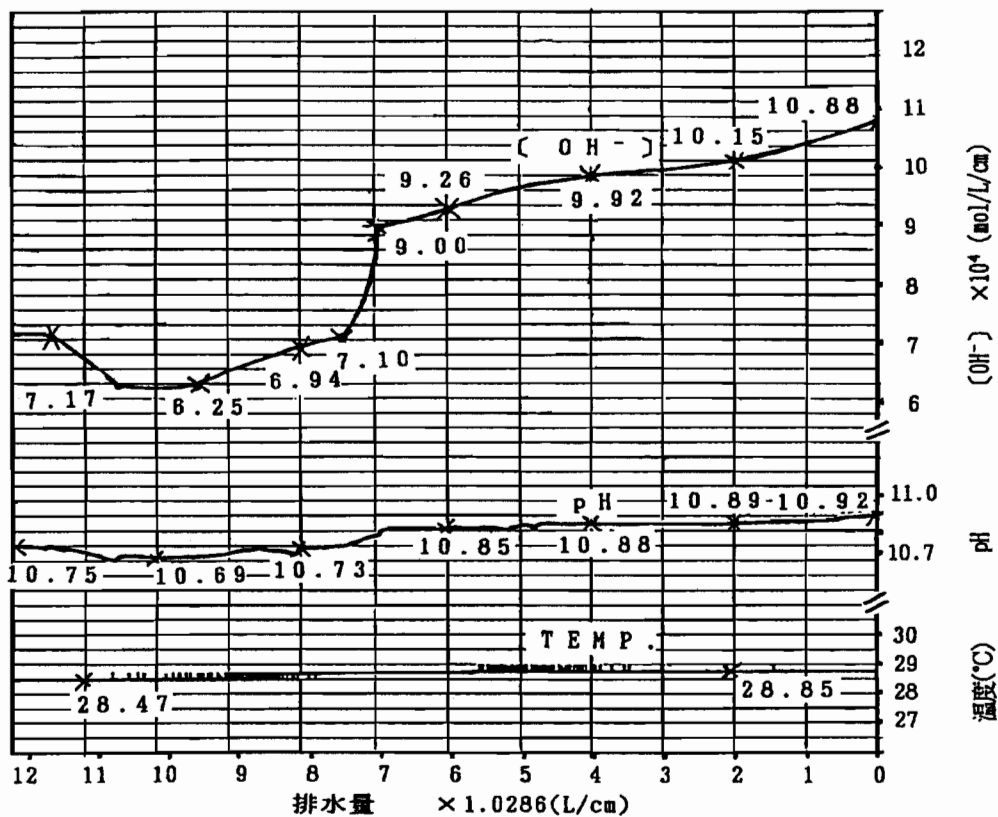
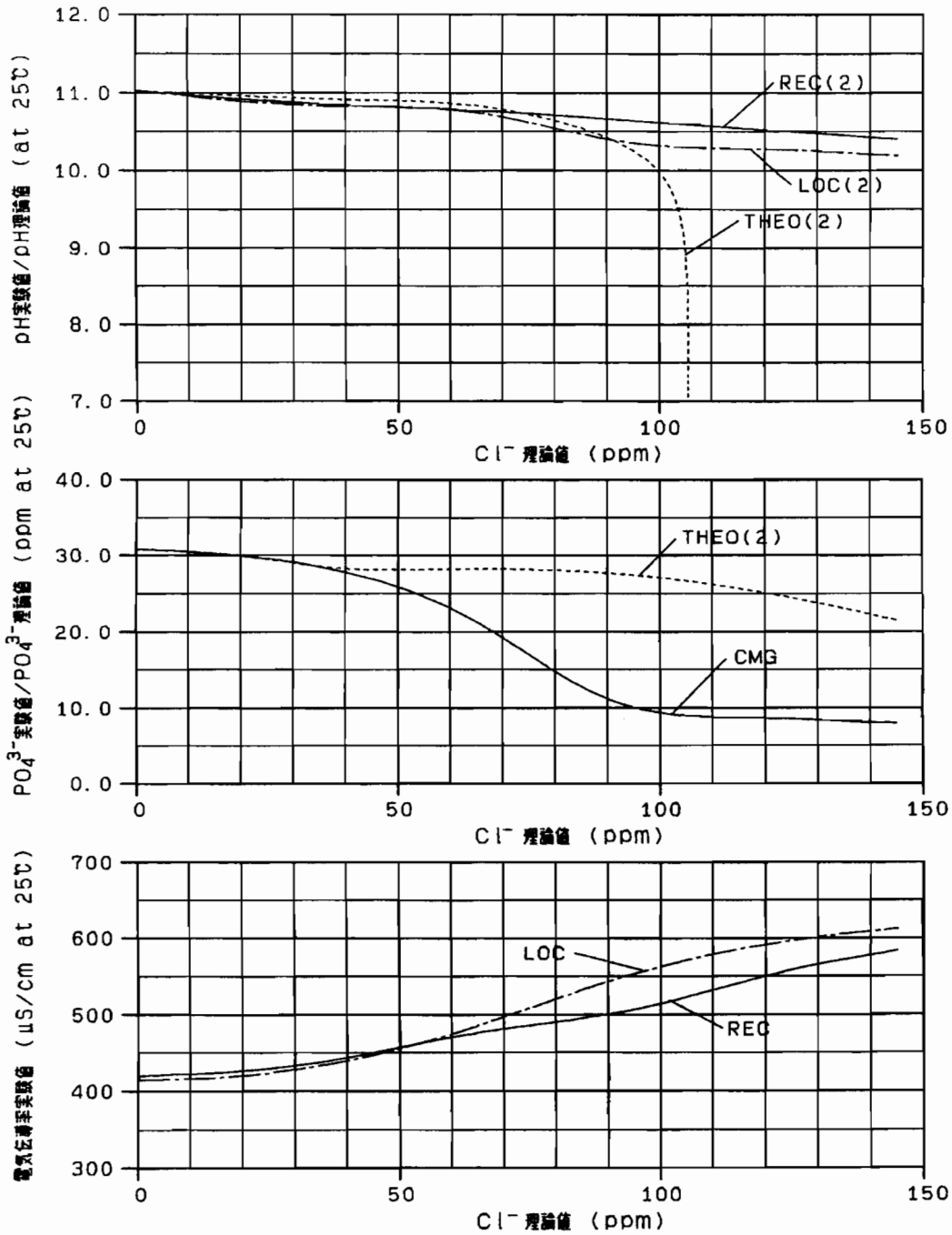


図3.2 補正値の確認

表3.2 実験値と理論値(実験1)

計測時間 時：分	実水注入量 (L)	サンプル水温度 (℃)	pH		Cl ⁻ (ppm)		EC (μS/cm)		PO ₄ ³⁻ (ppm)		SiO ₂ (ppm)	備考																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
			REC(1) LOC(1)	REC(2) LOC(2)	THEO(1) THEO(2)	THEO(1) THEO(2)	REC(1) CMG	REC(2) CMG	LOC(1) LOC(2)	LOC(1) LOC(2)			CMG(1) CMG(2)	CMG(1) CMG(2)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
16:00:0	28.85	10.92	10.92	10.92	11.03	11.03	11.03	11.03	11.03	11.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

REC(1)	サンプリング温度での交流型pH電極台電極による測定値(記録計記録値)	THEO	水素投入部を密着く(温度補正値)
LOC(1)	サンプリング温度での塩上型pH電極台電極による測定値	CMG	クロマトグラフィーによる分析値
REC(2)	LOC(1)の25℃温度修正値	REC	交流型2電式電極温度で校正による測定値(記録計記録値)
LOC(2)	LOC(1)の25℃温度修正値	LOC	塩上型2電式電極温度で校正による測定値 / 比較試験による測定値
THEO(1)	水素投入部を密着く(CI-型)電極台電極から求めた分析値(at25℃)	* CI-(θ)	(θ)内には、クロマトグラフィーによるCI-分析値を考慮し、分析値の範囲内で近似した値を得
THEO(2)	クロマトグラフィーによるCI-分析値を考慮し、分析値の範囲内で近似した値を得	* サンプリング	元分析は、交流型2電式電極台電極で校正したサンプリング値及びサンプリング時間 : 3.1(L)、15min
			サンプリング元分析が交流型pH電極台電極で校正したサンプリング値及びサンプリング時間 : 3.7(L)、18min



- REC(2) : サンプル水温度での流通型pH複合電極による測定値(記録計記録値)の25℃温度補正値
 LOC(2) : サンプル水温度での卓上型pH複合電極による現地測定値の25℃温度補正値
 THEO(2) : クロマトグラフィによる Cl^- 分析値を考慮し、理論値の範囲内で近似した基準値から求めた理論値(at 25℃)
 CMG : クロマトグラフィによる分析値
 REC : 流通型2極式電導度セルによる測定値(記録計記録値)
 LOC : 卓上型2極式電導度セルによる現地測定値
 * Cl^- 理論値は、クロマトグラフィによる Cl^- 分析値を考慮し、理論値の範囲内で近似した基準値

図3.3 実験値と理論値(実験1)

表3.3 実験値と理論値 (実験2)

計測時間 時:分	蒸気発生量 (L)	サンプル水量 (℃)	pH				Cl ⁻ (ppm)		EC (μS/cm)		PO ₄ ³⁻ (ppm)				SiO ₂ (ppm)		備考
			REC(1)	LOC(1)	REC(2)	LOC(2)	THEO(1)	THEO(2)	REC	CMG	LOC	CMG	LOC	CMG	LOC	THEO(1)	
19:06	0	31.86	10.81	10.81	11.01	11.01	11.01	11.01	311		307	30.0	30.0	30.0	30.0	3	凝縮液量 : 水=322L, 凝縮液量(凝縮)=400US/cm
蒸水C																	
19:26	0.327	31.49	10.86		11.05				312								サンプル量 : 225ml/min
19:51		31.11	10.76		10.94				391								
19:56		31.11	10.76		10.94				393								
20:01		31.11	10.76	10.78	10.94	10.96	10.94	10.96	365		363	22.0	30.0	28.3	29.7	3	安定状態 (蒸気水量 307L)
20:41		30.36	10.85		11.01				355					~29.7			
蒸水C																	
20:46	0.327	30.74	10.86		11.03				356								
21:06		33.03	10.68		10.91				420								
21:11		32.62	10.65		10.87				391								
21:31		30.74	10.75	10.75	10.92	10.92	10.84	10.86	377		395	20.0	20.0	26.1	27.1	3	安定状態 (蒸気水量 310L)
21:51		31.12	10.78		10.96		~10.87	~32.3	383				~30	~27.4			
蒸水C																	
21:56	0.327	31.12	10.80		10.98				383								
22:50		31.12	10.68	10.68	10.86	10.86	10.75	10.77	424		448	18.0	20.0	24.2	25.4	4	安定状態 (蒸気水量 307L)
23:11		30.37	10.70		10.86		~10.77	~45.9	401					~25.4			
蒸水C																	
23:16	0.327	30.37	10.72		10.88				392								
23:41		31.12	10.66		10.84				479								
23:51		30.75	10.60		10.77				435								
00:20		30.76	10.64	10.63	10.81	10.80	10.63	10.63	423		446	14.0	15.0	22.4	22.4	4	安定状態 (蒸気水量 322L)
00:36		30.75	10.68		10.85		~10.65	~57.6	434					~23.4			
蒸水C																	
00:44	0.375	30.75	10.69		10.86				437								
01:11		31.51	10.44		10.63				574								
01:16		31.51	10.41		10.60				563								
01:51		30.75	10.52	10.49	10.69	10.66	10.47	10.49	522		543	8.0	15.0	20.6	21.6	1	安定状態 (蒸気水量 307L)
							~10.49	~69.7						~21.6			

* サンプルング元から蒸気発生量2割式電導度セルまでのサンプル量及びサンプル到達時間 : 0.9(L)、4mIn
 * サンプルング元から蒸気発生量DH電導度セルまでのサンプル量及びサンプル到達時間 : 1.5(L)、7mIn

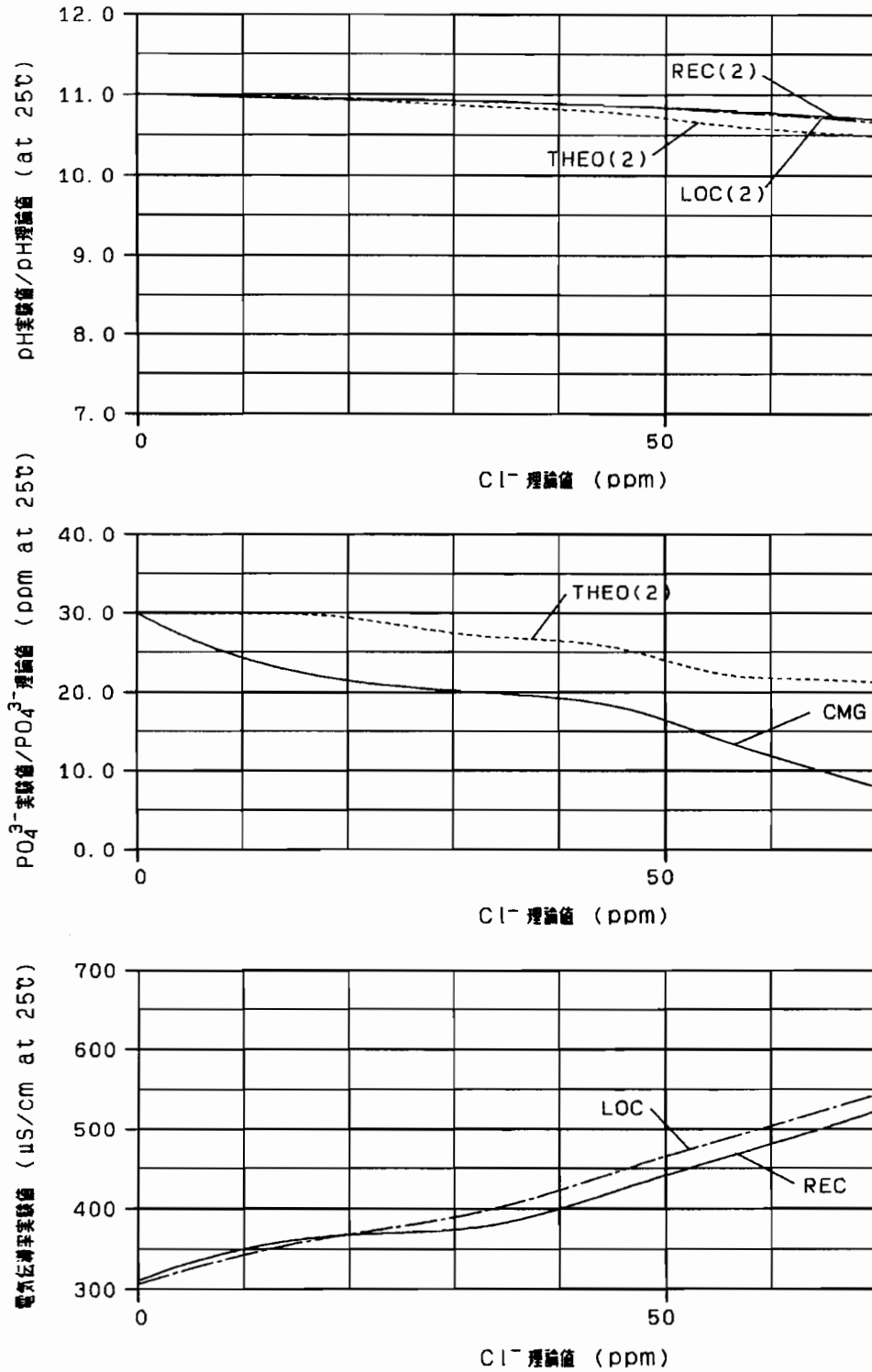


図3.4 実験値と理論値 (実験2)

3.4 実験と考察

3.4.1 実験方法と実験結果

実験1では、水管ボイラ(1～2MPa)のJIS水質基準値 Cl^- :150ppm までを対象範囲として、それに対応する海水を5回に分けボイラ水(初期値は pH が 11.03, PO_4^{3-} 濃度が 30.8ppm であった)に注入し、その水質の変化を調査した。結果を測定方法とともに表 3.2 中に示し、また pH, PO_4^{3-} 濃度, 電気伝導度について、 Cl^- 理論濃度に対して整理したグラフを図 3.3 に示す。

実験2は、実験1で pH の理論値と測定値がほぼ一致している pH10.7 迄を対象として、再度同じ要領で実験した。この時の初期値は pH11.01, PO_4^{3-} 30ppm であった。実験1の結果を表 3.3 及び図 3.4 に示す。なお図中の安定状態とは電気伝導率及び pH 値が同一値を 10 分以上示した状態とした。

実験(1)及び実験(2)から次のことが分かる。

- 1) 表 3.2、表 3.3 にみるように、塩素イオンの理論値と測定値はほとんど一致している。
- 2) pH に関しては 10 付近までは、理論値と測定値はほぼ一致しており、式(3.1)のように推定した化学反応の関係が保たれる。
- 3) リン酸イオンについては理論値より測定値の方が低く、リン酸イオンの消費は推定より大きい。
- 4) 表 3.2 の計測時間 21:07～21:19 の測定値は、サンプル水流速を増加させた場合である。
通常より pH は下がり電気伝導率は上昇している。この降下、上昇は前後のデータから考えて明らかに流速の増大によるものである。
- 5) pH 及び電気伝導率はボイラ水と薬品及び不純物の混合状態などにより変化することも考えられる。本実験での過渡的な変動をみると、海水を注入すると電気伝導率は一次的に上昇した後、減少傾向を示し安定化した。また、pH 値は一次的に減少した後、上昇し安定化する傾向を示した。それで表にはそれら変動の最高値と最低値も示してある。

3.4.2 考察

ボイラ水の水質を pH=11.0, PO_4^{3-} 濃度=30ppm 程度に維持しておき、そこへ海水混入という状況をシミュレートする方法で、 Cl^- 濃度上昇に伴う pH, PO_4^{3-} 濃度の変化について調べたが、 Cl^- 濃度と pH, PO_4^{3-} 濃度の関係についてある程度の定量的関係の存在することが確認できた。また、測定値に対する水温などの補正が大切なことも把握できた。とくに流通型 pH センサー及び流通型電気伝導率センサーについては、流動電位の変化による誤差を考

慮する必要がある。しかし、表 3.2, 表 3.3 の結果から明らかなように、流速を適切に調整してサンプル水の流動電位を一定に保てば、十分対応できるといえる。

薬品によるボイラ水管理は給水から持ち込まれる不純物に対し、化学反応を利用してボイラ水に起因する障害をなくそうとするものである。従って想定している化学反応が失われる範囲 (pH10 程度以下) では、この方法を利用することはできない。実験(1)から、ここで推定している式(1)の関係が保たれる範囲は pH10 程度以上である。図 3.3, 図 3.4 で pH が 10 以下になると実測値と計算値が大きくずれてくる最も大きな理由は、ボイラ水中の濃度が高くなったために生じる塩類間の解離度⁽⁸⁾の影響と考えられる。また pH10 以下ではイオン積の関係から、 Ca^{2+} は式(1)に示すヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ にはならず CaCO_3 , CaSiO_3 などの形になり、また Mg^{2+} は MgSiO_3 になるなど、式(3.1)の関係が崩れてしまうようである。一般に船用ボイラの脱酸素剤、分散剤を除いた清缶剤の成分はアルカリ上昇剤と PO_4^{3-} であり、各々の薬品により pH と PO_4^{3-} 濃度との関係が決められている。実験(2)の結果、りん酸イオンの消費はここで推定した値より幾分多いことが分かった。

3.5 結言

本章では、遅れている船用ボイラの給水管理の自動化を念頭において、船用で最も重大と思われる混入海水をシミュレートして、主として塩素イオンと pH 及びりん酸イオンの関係について小容量ボイラによる実缶実験を行なった。得られた結果は以下のようである。

(1) ボイラ水質の海水混入による影響は次のとおりある。

① 海水が混入した場合のボイラ水中の Cl^- 濃度は混入海水中の Cl^- が沈澱または分解することなくそのまま残留するとして推定できる。また電気伝導率は Cl^- 濃度、つまりは海水混入量と比例する。

② OH^- は pH10 付近までは海水中の Mg^{2+} , Ca^{2+} 及び SiO_2 により消費される。

③ PO_4^{3-} は混入した海水中の Ca^{2+} とのみ反応すると考えた量よりも消費量が多かった。従って、他の成分との反応も考えられる。

(2) pH モニタリングによる薬品注入制御の可能性については、以下の条件すなわち

- * サンプリング水流速を適切に調整する、
- * 清缶剤中の OH^- に対する PO_4^{3-} 濃度の割合を適切に調整する、
- * pH センサー信頼性を確保する、

ことによって可能であることが分かった。今回の実験で採用した一液性市販清浄剤では図 3.3, 図 3.4 から読みとれるように、 PO_4^{3-} 濃度が前章表 2.5 に記した VLCC 用ボイラ(1.8MPa)の水質基準下限値 10ppm となる pH 値は 10.7 程度(REC(2))である。従って、pH センサーの信頼性の評価については再検討する必要があるが、pH の目標値を 11.0、比例帯の下限

値を 10.7 に設定する pH モニタリングにより、薬品注入制御は十分可能であると考えられる。またこの場合、薬品注入からサンプル水の測定までの応答時間が多少長い(時定数の大きい)ボイラであっても、pH がアルカリ腐食の上限値(11.8~12.0)を越えることはまずないので問題は無いと思われる。

次章では、これらの結果に基づいて、適正な $[\text{OH}^-]$ に対する PO_4^{3-} 濃度割合の清缶剤を選定することで、pH、電気伝導率(EC と略記する)モニタリングによる自動ボイラ水管理の可能性と問題点を探るための実験を行う。また、上記の(1)③に記した PO_4^{3-} の消費量の理論との関係を再調査するために、混入海水によるボイラ水質の過渡的变化を解析する。

参考文献

- (1) 黒沢辰雄:「水質管理特集によせて」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p2、(1992).
- (2) 石原俊明:「最近の水管理技術・自動化」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p16、(1992).
- (3) Jeffrey Aylott:「The changing world of water treatment」、KOW HOW、No.3-91、(1991).
- (4) VECOM:「BOILER CARE」、Marine Engineers Review、IMAREST、Nov.1991-36、(1991).
- (5) 金子一郎:「最近の水管理技術・薬品処理」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.251、p20、(1992).
- (6) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック」、pp65-66、(1988).
- (7) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック」、p558、(1988).
- (8) 藤永太郎.関戸栄一訳、H・Freiser and Q・Fernando:「イオン平衡」、化学同人、p45、(1991).

第4章 混入海水によるボイラ水質の変化(Ⅱ)

-pH、電気伝導率モニタリングによる自動ボイラ水質管理の可能性と問題点 -

4.1 緒論

外航船舶の補助ボイラの水質管理は、給水は造水器の蒸化水を使用するとともに、カスケードタンクにより油分の除去及びフィルタリングがなされ、ボイラ水はりん酸塩系アルカリ処理清缶剤及びヒドラジン系脱酸素剤により薬品処理される。濃縮管理は塩化物イオン濃度測定による定期的ボイラ水ブローにより対処されている。給缶水の不純物の成分は海水に依存するところが多く、海水成分の混入に対処することが要求される。

表4.1 pH、ECモニタリングによる自動缶水管理の理論計算値

(pH:11.00~11.20, EC limit:780 μ S/cm)

	pH	[OH ⁻] mol/l	EC μ S/cm	Cl ⁻ mg/l	PO ₄ ³⁻ mg/l	薬注量 mg/l	缶保有水に対する 混入海水比	ブロー比
1' st step	11.20	1.603X10 ⁻³	485	0	25.4	373	-	-
	11.00	1.012X10 ⁻³	594	94	22.6	-	5.41X10 ⁻³	-
	11.20	1.603X10 ⁻³	773	94	32.0	138	-	-
	11.19	1.565X10 ⁻³	780	100	31.8	-	3.49X10 ⁻⁴	-
	10.89	7.824X10 ⁻⁴	390	50	15.9	-	-	0.5
2' nd step	11.20	1.603X10 ⁻³	637	50	28.8	190	-	-
	11.00	1.012X10 ⁻³	746	144	26.0	-	5.41X10 ⁻³	-
	11.05	1.124X10 ⁻³	780	144	27.8	26	-	-
	10.75	5.620X10 ⁻⁴	390	72	13.9	-	-	0.5
3' rd step	11.20	1.603X10 ⁻³	705	72	30.4	242	-	-
	11.07	1.194X10 ⁻³	780	138	28.5	-	3.75X10 ⁻³	-
	10.77	5.970X10 ⁻⁴	390	69	14.3	-	-	0.5
4' th step	11.20	1.603X10 ⁻³	694	69	30.2	234	-	-
	11.05	1.136X10 ⁻³	780	144	28.0	-	4.27X10 ⁻³	-
	10.75	5.682X10 ⁻⁴	390	72	14.0	-	-	0.5
5' th step	11.20	1.603X10 ⁻³	703	72	30.4	241	-	-
	11.07	1.184X10 ⁻³	780	139	28.4	-	3.84X10 ⁻³	-
	10.77	5.918X10 ⁻⁴	390	70	14.2	-	-	0.5
6' th step	11.20	1.603X10 ⁻³	696	70	30.2	235	-	-
	11.05	1.144X10 ⁻³	780	144	28.1	-	4.20X10 ⁻³	-
	10.75	5.722X10 ⁻⁴	390	72	14.1	-	-	0.5

Cl⁻SUM : 477ppm

表4.2 実験過程の概要

サンプル 番号	実験 プロセス	清缶剤投入量		海水投入量		水質理論目標値 (at 25°C)					缶保有水に対する			缶保有 水量 %	蒸発量 kg/h
		理論量ml	補足量ml	理論量%	補足量%	pH	$[\text{OH}^-]$ mol/l	EC $\mu\text{S/cm}$	Cl^- mg/l	PO_4^{3-} mg/l	薬注量mg/l	混入海水比	ブロー比		
0	清缶剤投入	93.1	+2.4	-	-	11.20	1.604×10^{-3}	485	0	25.4	373	-	-	352	0
1-E	主蒸気弁微開	-	-	-	-	11.25	1.792×10^{-3}	542	0	28.3	417	-	-	315	150
2-E	海水投入	-	-	1.856	+0.029	11.06	1.149×10^{-3}	660	103	25.3	-	5.892×10^{-3}	-	315	150
3-E	清缶剤投入	34.3	+1.9	-	-	11.25	1.809×10^{-3}	860	103	35.8	154	-	-	315	150
4-E	海水投入	-	-	0.120	+0.046	11.24	1.767×10^{-3}	867	110	35.6	-	3.810×10^{-4}	-	315	150
5-E	ブロー後、給水	-	-	-	-	10.96	9.189×10^{-4}	451	57	18.5	-	-	0.48	352→315	0→150
6-E	清缶剤投入	59.5	+1.8	-	-	11.31	2.064×10^{-3}	797	57	36.6	266	-	-	315	150

(モニタリング、サンプリングに要する排水量: 200ml/min)

前章⁽¹⁾では、自動化の遅れている船用ボイラの水質管理を念頭において、海水混入をシミュレートし、塩化物イオンとpH及びりん酸イオンの関係について、小容量ボイラの実缶実験を行った。これにより、pH モニタリングによる薬品注入の可能性と問題点について知ることが出来た。

本章では、前章の結果に基づいて、適正な $[\text{OH}^-]$ に対する PO_4^{3-} 濃度割合の清缶剤を選定することで、pH、EC(電気伝導率)モニタリングによる自動ボイラ水管理の可能性と問題点を、前章の実験装置を使用して調査する。特に、前章での混入海水によるボイラ水質の測定値と理論値の矛盾「 PO_4^{3-} の消費量について理論との関係」について、海水混入によるボイラ水質の過渡的变化を解析する。また、自動化に必要な水質項目について、各項目の相関を調査する。

4.2 実験装置と実験方法

実験に使用したボイラは特殊循環式ボイラ(常用圧; 1.27~1.57MPa, 相当蒸発量; 2000kg/h, 初期保有水量; 352L)で、給水は混床型純水装置を通し電気伝導率 $2 \mu\text{S/cm}$ (0.2mS/m) 以下に処理されている。ボイラ水サンプリング装置など実験装置は前章⁽¹⁾図 3.1 と同じである。

実験はpHのモニタリングにより11.00~11.20で薬注ポンプを発停、ECモニタリングにより $780 \mu\text{S/cm}$ で1/2ブローを想定した。ECの濃縮限界値 $780 \mu\text{S/cm}$ は、海水中の Cl^- 濃度、清缶剤自体のECを考慮して、ボイラ水の Cl^- 濃度が150ppm以下となる値とした。また清缶剤は船舶で用いられるアルカリ上昇剤、りん酸塩を調合した市販一液性清缶剤の中から、上記制御において PO_4^{3-} 濃度10~30ppm前後になるような、 $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{OH}^-]$ モル比が0.17程度で、薬品1mg/Lから発生するEC $1.3 \mu\text{S/cm}$ のものを選定した。これらの条件で船用補助ボイラの年間 Cl^- 上昇濃度を500ppm程度と考えたとき、pH、ECモニタリングによる自動ボ

ボイラ水管理の理論計算値を表 4.1 に示す。

実験は表 4.1 の 1'st STEP をシミュレートし、その概略を表 4.2 に示すような過程で実験した。表 4.1 の 1'st STEP と表 4.2 の内容では pH, EC の水質理論値が異なるが、これは初期保有水量(大気圧)352L に対して pH 初期値 11.20 になるような初期清缶剤理論量を投入したため、実験中はサンプリングの取り出し部のボイラ水循環状態が良くなるように、主蒸気弁を微開(蒸発量 150kg/h)したことにより、保有水量が 315L(缶圧 1.57MPa:0.0011677m³/kg)に減少したためである。pH、EC を測定するためのサンプリングとして 200ml/min 連続排水したが、それによる補正は予め薬品及び海水を事前に補足投入した。また缶の水位及び圧力による保有水の変動からくる水質誤差は pH=±0.01, EC=±10 μS/cm, PO₄³⁻=±0.5ppm 程度である。なお pH 電極のアルカリ誤差は、本実験での Na⁺理論最大濃度が 250ppm 程度なのでほとんど問題にならない。

水質の測定については、サンプル水を pH、EC 値の定常状態と過渡状態を適時採取し、pH、EC、Cl⁻、PO₄³⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、P アルカリ度(PA と略記する)、M アルカリ度(MA と略記する)を自動分析した。また pH、EC は流通形 pH 複合ガラス電極、流通形 2 極式電極によりモニタリングするとともに、船舶で用いられる卓上形による測定も同時に実施した。

4・3 理論値の算出方法

4. 3. 1 混入海水によるPアルカリ度の消費

ボイラ水中でのスケール成分と清缶剤との理論化学反応は式(4.1)～式(4.6)により表すことができる⁽²⁾。

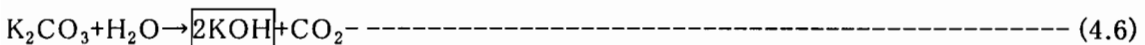
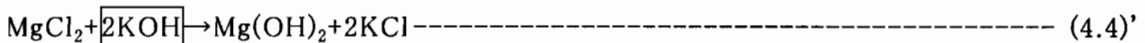
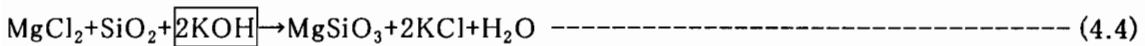
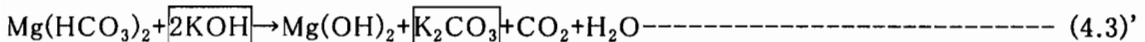
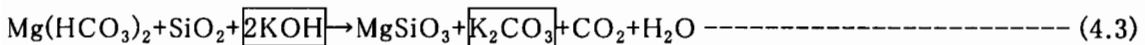
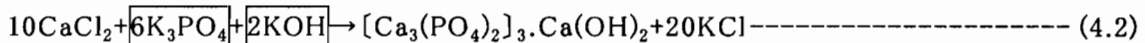
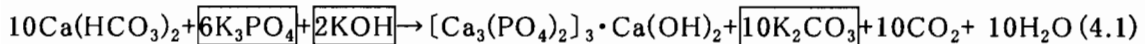


表 4.3 は実験に採用した海水の成分を示すが、全硬度>炭酸塩硬度>0 の関係があり、これにより消費される PA は次式により求めることが出来る。

表4.3 混入海水の成分

EC	mS/m ($\mu\text{S/cm}$)	4,870 (48,700)	Cl ⁻	mg/l	17,500
pH (20°C)		7.8	SiO ₂	mg/l	1.0>
Ca ²⁺	mg/l	358	SO ₄ ²⁻	mg/l	1,950
Mg ²⁺	mg/l	1,260	MA CaCO ₃	mg/l	105
Na ⁺	mg/l	10,200	P/C	mg/l	72.8
K ⁺	mg/l	370	SG		1.026

式(4.1)より、 $PA_1 = (1 + \alpha) \cdot Ca_1 / 2 - 0.4 \cdot Ca_1$

式(4.2)より、 $PA_2 = -0.4 \cdot Ca_2$

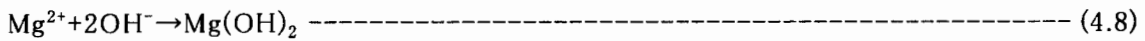
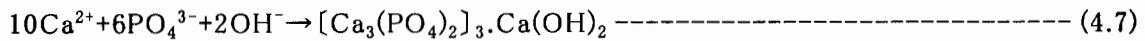
式(4.3)または式(4.3)'より、 $PA_3 = (1 + \alpha) \cdot Mg_1 / 2 - Mg_1$

式(4.4)または式(4.4)'より、 $PA_4 = -Mg_2$

$PA_C = PA_1 + PA_2 + PA_3 + PA_4 = (1 + \alpha) \cdot (Ca_1 + Mg_1) / 2 - 0.4 \cdot (Ca_1 + Ca_2) - (Mg_1 + Mg_2) = (1 + \alpha) \cdot M$
 $A / 2 - H + 0.6 \cdot Ca_H = (1 + 0.625) \times 105 / 2 - (358 \times 100 / 40.08 + 1260 \times 100 / 24.305) + 0.6 \times 358 \times 100 / 40.08 = -5457.2 \text{ (mgCaCO}_3\text{/l)}$

ここで、 PA_C : 化学反応式から求めた PA 、 Ca_H (mgCaCO₃/l): カルシウム硬度、 H (mgCaCO₃/l): 全硬度、 MA : 炭酸塩硬度 (mgCaCO₃/l) (Ca_1, Mg_1)、 $H - MA$: 非炭酸塩硬度 (mgCaCO₃/l) (Ca_2, Mg_2)、 α : Na₂CO₃ の分解率 (1.6MPa で 0.625)⁽²⁾、とする。

また海水中の SiO₂ は微量のため式(4.1)～式(4.4)' は次のイオン反応式に集約できる。



しかし、この反応式では MA 成分により発生する PA などが無視されているので、式(4.7)式(4.8)から PA を次に求める。

式(4.7)より、 $PA_7 = -0.1 \cdot Ca_H$

式(4.8)より、 $PA_8 = -1 \cdot Mg_H$

$$PA_I = PA_7 + PA_8 = -0.1 \times 358 \times 100 / 40.08 - 1260 \times 100 / 24.305 \\ = -5273.4 \text{ (mgCaCO}_3\text{/l)}$$

ここで、 PA_I : イオン反応式から求めた PA 、 Ca_H (mgCaCO₃/l): カルシウム硬度、 Mg_H (mgCaCO₃/l): マグネシウム硬度、とする。

従って、 PA_C と PA_I には正の相関が認められる。その係数は次の通りである。

$$PA_C/PA_I = 1.035 \text{ ----- (4.9)}$$

4.3.2 理論値の算出方法

混入海水による各成分の理論値の変化は、イオン反応式(4.7)(4.8)に基づくものとする。ただし、pHとPAは相関が高いので、混入海水による $[OH^-]$ モル濃度の消費量に式(4.9)の係数を乗じ、pH消費の近似値とする。式(4.7)式(4.8)では、1mgCa/l 当たり PO_4^{3-} 1.422mg/l(1.50×10^{-5} mol/l)、 OH^- 0.085mg/l(5.00×10^{-6} mol/l)を消費する。また 1mgMg/l 当たり OH^- 1.40mg/l(8.23×10^{-5} mol/l)を消費する。

25℃における各物質の電気伝導率 K^{25} は(4.10)式により示される。

$$K^{25} = \sum (n_i \cdot \lambda_i^{25}) \text{ ----- (4.10)}$$

ここで、 n_i :物質の ppm 濃度, λ_i^{25} :25℃の物質 mg/l 当たりの電気伝導率(Ca^{2+} :2.98 μ S/cm, Mg^{2+} :4.39 μ S/cm, PO_4^{3-} :2.18 μ S/cm, OH^- :11.66 μ S/cm)である。

このことから、混入海水によるボイラ水の水質の理論変化は次のようになる。

(1)塩化物イオン ppm 濃度

$$\begin{aligned} CL &= Cl_s \cdot a \\ &= 17500 \cdot a \text{ ----- (4.11)} \end{aligned}$$

ここで、CL:ボイラ水の Cl^- ppm 濃度, Cl_s :海水の Cl^- ppm 濃度, a:缶保有水に対する混入海水の比、とする。

(2) $[OH^-]$ モル濃度と pH

$$\begin{aligned} [OH^-] &= [OH^-]_I - ([OH^-]_{(7)} + [OH^-]_{(8)}) \cdot PA_C/PA_I \\ &= [OH^-]_I - (5.00 \times 10^{-6} \times 358 + 8.23 \times 10^{-5} \times 1260) \cdot 1.035 \cdot a \\ &= [OH^-]_I - 0.1092 \cdot a \text{ ----- (4.12)} \end{aligned}$$

$$pH = \log[OH^-] - \log K_w \text{ ----- (4.13)}$$

ここで、 $[OH^-]_I$:混入海水前の $[OH^-]$, $[OH^-]_{(7)}$:式(4.7)の析出反応により消費される $[OH^-]$, $[OH^-]_{(8)}$:式(4.8)の析出反応により消費される $[OH^-]$, $-\log K_w$:水のイオン積、とする。

(3)りん酸イオン ppm 濃度

$$\begin{aligned}
 PO &= PO_I PO_{(7)} \\
 &= 94970 \cdot K_1 \cdot [OH^-]_I - 358 \times 1.422 \cdot a \\
 &= 94970 \cdot K_1 \cdot [OH^-]_I - 509 \cdot a \text{-----} (4.14)
 \end{aligned}$$

ここで、 PO_I :混入海水前の PO_4^{3-} ppm 濃度、 $PO_{(7)}$:式(4.7)の析出反応により消費される PO_4^{3-} ppm 濃度、 K_1 :採用清缶剤の $[PO_4^{3-}]/[OH^-]$ モル比、とする。

(4)電気伝導率

$$\begin{aligned}
 EC &= EC_I + EC_S - (EC_{(7)} + EC_{(8)}) \\
 &= EC_I + EC_S - (EC_{Ca} + EC_{Mg} + EC_{PO} + EC_{OH}) \cdot a \\
 &= EC_I + 48700 \cdot a - \{2.98 \cdot Ca_s + 4.39 \cdot Mg_s + 2.18 \times 1.422 \cdot Ca_s + 11.66 \cdot (0.085 \cdot Ca_s + 1.40 \cdot Mg_s)\} \cdot a \\
 &= EC_I + 48700 \cdot a - (7.07 \cdot Ca_s + 20.71 \cdot Mg_s) \cdot a \text{-----} (4.15)
 \end{aligned}$$

ここで、 EC_I :混入海水前の EC、 EC_S :混入海水により上昇する EC、 $EC_{(7)}$:式(4.7)の析出反応により減少する EC、 $EC_{(8)}$:式(4.8)の析出反応により減少する EC、 EC_{Ca} 、 EC_{Mg} 、 EC_{PO} 、 EC_{OH} :式(4.7)式(4.8)の析出反応により減少する各物質の EC、 Ca_s :海水の Ca^{2+} ppm 濃度、 Mg_s :海水の Mg^{2+} ppm 濃度、とする。

4.4 実験結果と考察

実験の過程と水質測定値の結果を表 4.4 に示す。表 4.4 の混入海水による過渡期のボイラ水の水質の理論値を求めるためには、式(4.11)～式(4.15)において、混入海水比の値が必要になる。ここでは Cl^- 濃度が混入海水比と比例するという関係⁽¹⁾を用い、 Cl^- 濃度測定値から求めた。また清缶剤投入による過渡期の水質の理論値を求めるためには、清缶剤混入比が必要となるが、これは PO_4^{3-} 濃度測定値を基準にして求めた。なお水質測定時の卓上形 pH 計のサンプリング水の温度は 33℃前後、流通形 pH 計では 34℃前後であったが、pH 測定値はサンプル水(No.2-E)を 35℃から 22℃に低下させ、この時の pH の上昇値から求めた温度係数-0.021pH/℃を利用し、25℃に換算した。また EC の 25℃換算は+2%EC/℃とした。

表4.4 実験過程と水質測定値

[illegible]

4.4.1 海水投入による水質の変化

図 4.1～図 4.4 は表 4.4 のサンプル水 No.2-0～No.2-E (No.2 と略記する) の水質の変化について、 Cl^- 濃度に対する pH、 $[\text{OH}^-]$ 、EC、 PO_4^{3-} 濃度の関係を示したものである。

図 4.2 によれば、理論値及び測定値とも Cl^- 濃度の上昇に比例して $[\text{OH}^-]$ は減少しているが、理論値の変化量に比べ測定値のそれは小さい。

図 4.3 の Cl^- 濃度と EC の関係によれば、 Cl^- 濃度の上昇にともない EC は比例して上昇するが、理論値の変化量に比べ測定値のそれの方が大きい。

図 4.4 の Cl^- 濃度と PO_4^{3-} 濃度の関係によれば、 Cl^- 濃度の上昇にともない PO_4^{3-} 濃度は比例して減少しているが、理論値の減少量に比べ測定値のそれの方が大きい。したがって前章¹⁾の実験結果、すなわち「 PO_4^{3-} は混入した海水中的 Ca^{2+} とのみ反応すると考えた量よりも消費量が多く、従って他の成分の反応も考えられる。」が再確認されたことになる。

これらのことを考慮すると、海水中の成分は Ca^{2+} に比べ Mg^{2+} が多く、加えて SiO_2 が少ないために、 Mg^{2+} は PO_4^{3-} 濃度が高ければ、ボイラ水中のような pH が高い状態でも OH^- のみと反応するのではなく、その一部が PO_4^{3-} ととも反応しているのではないかと推測される。

図 4.5 に、 PO_4^{3-} 濃度の理論値と測定値の誤差に対する、 $[\text{OH}^-]$ の理論値と測定値との誤差の変化を示した。図をみると、 PO_4^{3-} 濃度の理論値と測定値の誤差と $[\text{OH}^-]$ の理論値と測定値の誤差に、極めて高い相関があることが認められる。なお図 4.3 の Cl^- 濃度と EC の関係での理論値と測定値の誤差も、いま述べた実際の Mg^{2+} の挙動が推定した化学反応と異なるために生じたものと推測される。

4.4.2 清缶剤投入による水質の変化

図 4.6、図 4.7 は表 4.4 のサンプル水 No.3-0～No.3-E (No.3 と略記する) の水質の変化について、 PO_4^{3-} 濃度に対する $[\text{OH}^-]$ 及び EC の関係を、理論値と測定値について示したものである。表 4.4 のサンプル水 No.3 では PO_4^{3-} 濃度の理論値と測定値の変化量が同じなので、ボイラ水の過渡期の清缶剤投入比は PO_4^{3-} 濃度測定値に比例していると考えられる。図 4.6、図 4.7 から測定値の PO_4^{3-} 濃度に対する $[\text{OH}^-]$ 及び EC の変化量は、理論量のそれと比べて多少小さい。これは pH、EC センサーの温度換算係数などに問題があると思われる。

4.4.3 実験データのボイラ水分析項目の相関

補助ボイラの一般的なボイラ水分析項目は、pH、PA、MA、 Cl^- 濃度、 PO_4^{3-} 濃度である。これらのうち実験データ(サンプル No.2～No.6)を用いて、図 4.8 に PA と $[\text{OH}^-]$ 、図 4.9 に

PAとMA、図4.10に Cl^- 濃度とEC、図4.11に PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の相関を示す。各図の相関係数は0.83以上の高い値を示すが、これは純水を給水として使用するとき得られるものと思われる。なおMAとECについての相関係数は0.59と低い値を示した。

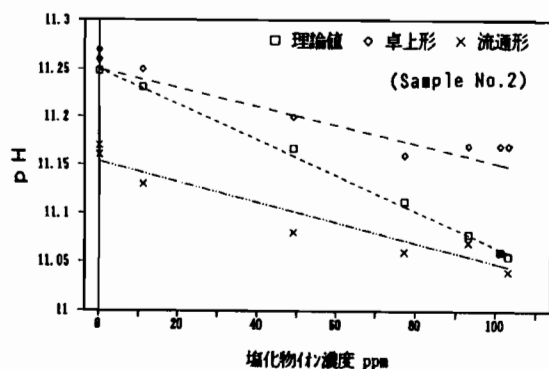


図4.1 塩化物イオン濃度とpHの関係

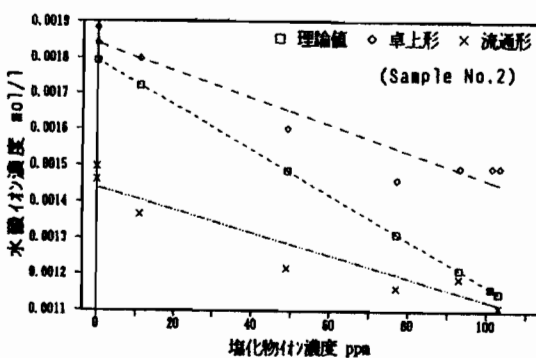


図4.2 塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度の関係

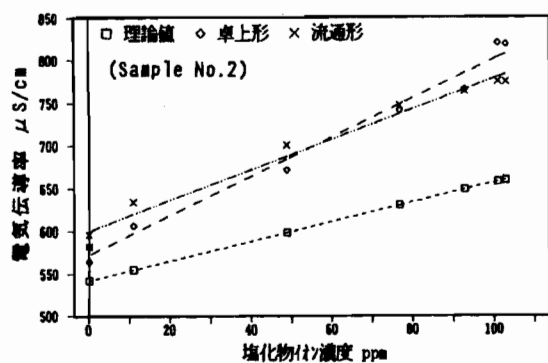


図4.3 塩化物イオン濃度と電気伝導率の関係

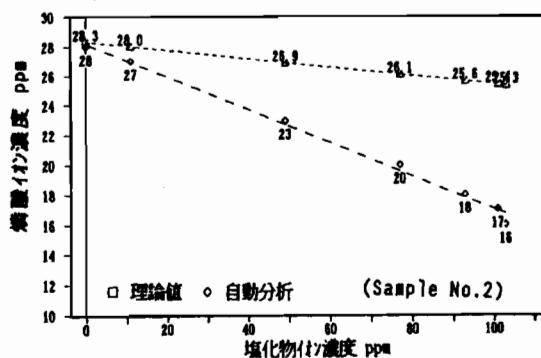


図4.4 塩化物イオン濃度とりん酸イオン濃度の関係

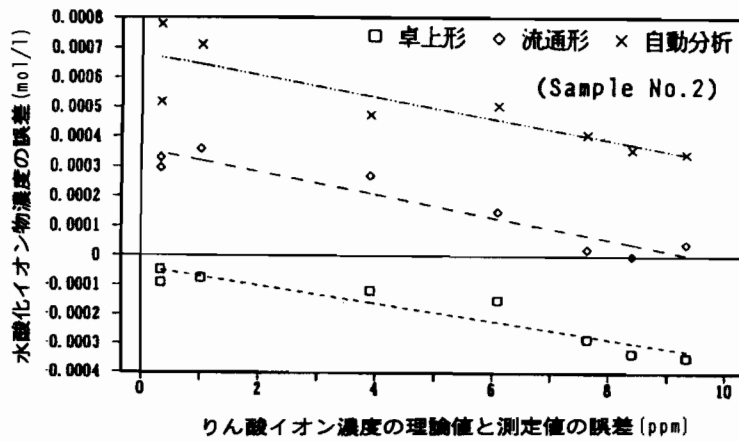


図4.5 水酸化物イオン濃度とりん酸イオン濃度、それぞれの理論値と測定値の誤差の関係

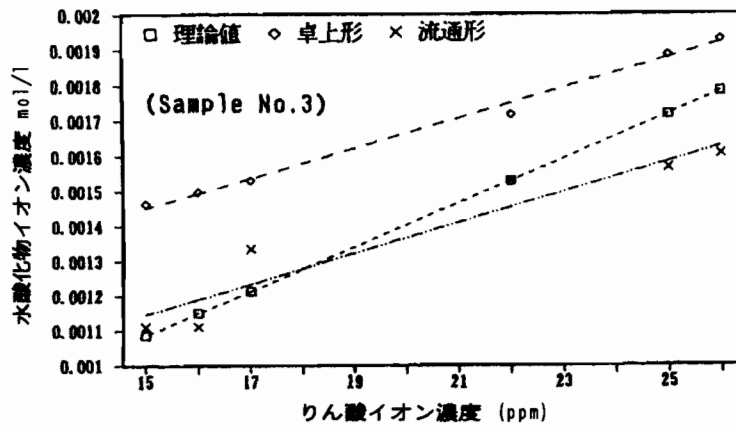


図4.6 水酸化物イオン濃度とりん酸イオン濃度との関係

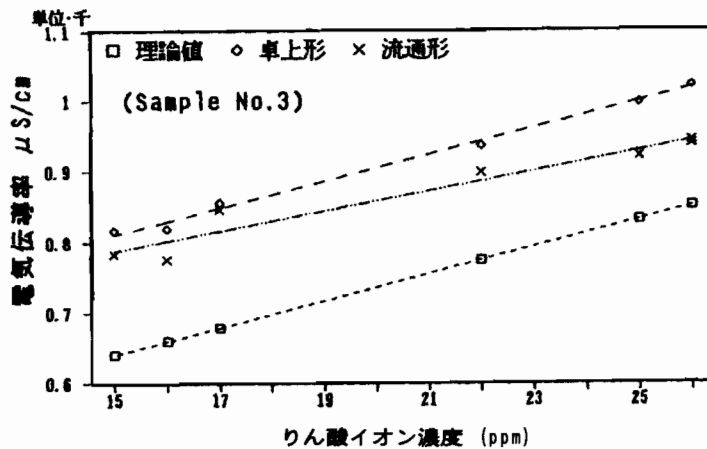


図4.7 電気伝導率とりん酸イオン濃度との関係

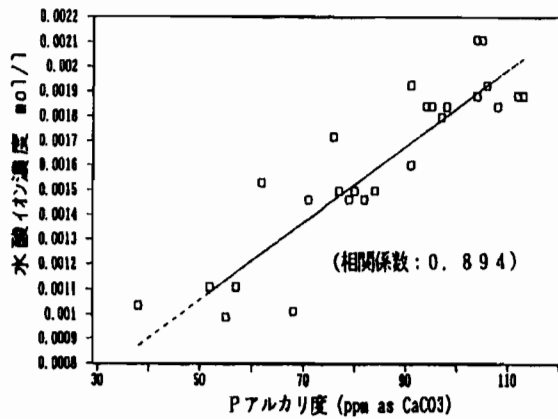


図4.8 水酸化物イオン濃度とPアルカリ度

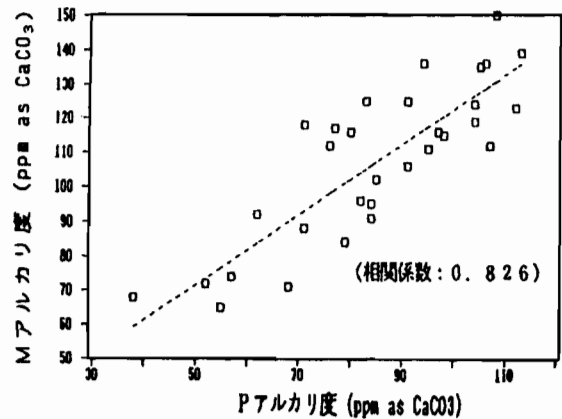


図4.9 Mアルカリ度とPアルカリ度

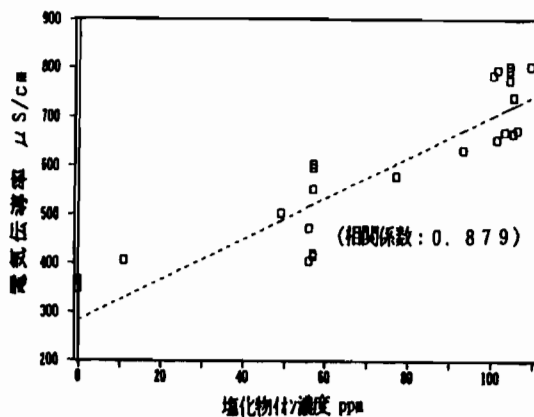


図4.10 電気伝導率と塩化物イオン

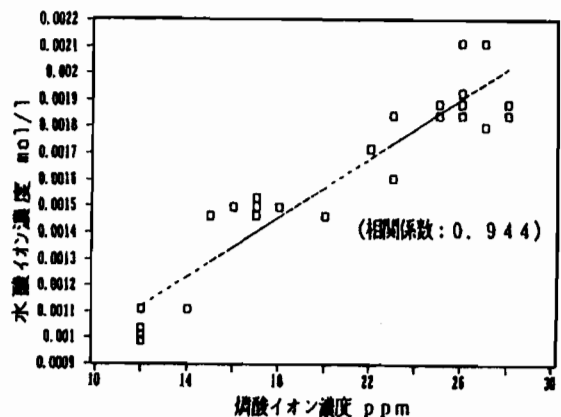


図4.11 水酸化物イオン濃度とりん酸イオン濃度

4.5 結言

本章では、混入海水を対象に、一般に周知されているスケール成分と清缶剤との化学反応式から pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC の理論式を求めるとともに、清缶剤の選択を行い、pH、EC モニタリングによる自動ボイラ水管理が表 4.2 に示すような理論計算通りになるか否かを実缶により調査した。また船用補助ボイラで一般に行われているボイラ水テスト項目 (pH、PA、MA、 Cl^- 濃度、 PO_4^{3-} 濃度) についての相関を調査した。得られた結果は以下のである。

(1) 理論化学式から求めた pH ($[\text{OH}^-]$)、EC、 PO_4^{3-} 濃度の理論値と、海水成分混入による測定値は一致しなかったが、 PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の理論値と測定値の誤差に極めて高い相

関が認められる。

(2) 一液性のりん酸塩系アルカリ清缶剤は硬度成分が存在しなければ、 Cl^- 濃度が高い状態でも清缶剤投入比率に比例した PO_4^{3-} 濃度が得られる。

(3) pH11 前後のボイラ水中での pH($[\text{OH}^-]$)と PA、MA、 PO_4^{3-} 濃度及び EC と Cl^- 濃度の相関は高い値を示す。特に PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の相関は高い。

この実験結果(1)の内容は興味深い。正確な pH($[\text{OH}^-]$)、EC、 PO_4^{3-} 濃度の理論値を求めるためには、 PO_4^{3-} の挙動、特に海水中の Mg^{2+} との関係などさらに詳しい調査が今後の課題となる。また、自動化を進めるうえで、pH、EC センサーの測定値は、サンプリング水の温度により変化するが、25℃の換算係数について、清缶剤及び海水の混入比率による正確なデータが必要になる。

第2章でも記したが、水質管理の目的は腐食、スケール、キャリーオーバーの防止であり、ボイラ水中の pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC 及び脱酸素剤を管理することで対処できる⁽³⁾。実験結果(3)にあるように PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の相関は極めて高く、pHを管理することで PO_4^{3-} 濃度は管理できる。海水成分と清缶剤の実際の化学反応が把握できれば、濃縮限界値に対応した EC の設定値を求めることができるので、表 4.1 に示すような自動化が可能になると考える。

次章では、正確な船用ボイラの水質 (pH、EC、 PO_4^{3-} 濃度) の挙動を把握するために、 PO_4^{3-} の挙動、特に海水中の Mg^{2+} との関係などさらに調査し、従来のスケール成分とリン酸塩系清缶剤の化学反応モデルの適応範囲について検討する。

参考文献

- (1) 伊丹良治・梅田雅義・北村為博・西川 榮一：「海水混入によるボイラ水質の変化」、日本船用機関学会誌、Vol.28、No6、p356、(1993)。
- (2) 栗田工業ハンドブック編集委員会編：「薬品ハンドブック」、p65、p67、(1988)。
- (3) 伊丹良治・西川 榮一・梅田雅義：「船用補助ボイラ給缶水管理の現状と信頼性向上のために」、日本船用機関学会誌、Vol.29、No2、p192、(1994)。

第5章 補助ボイラ水中における Mg 硬度の挙動

5.1 緒言

船用ボイラの水質管理において、補給水は造水器で作られた蒸化水（蒸留水）を使用することが多い。表 5.1 は2隻の外航船舶から採取した造水器の海水（ブライン）と蒸化水の成分である。また図 5.1 はその海水と蒸化水の成分の関係を示す。これらの図表によると、シリカを除けばほとんどの成分は比例関係にあり、蒸化水（補給水）中の硬度成分はカルシウムよりマグネシウムが多く含まれる。従って、船用ボイラの給缶水質管理においては海水成分、とくに Mg 硬度の挙動を正確に把握することが重要である。

前章⁽¹⁾では、混入海水を対象に、一般に知られているスケール成分と清缶剤との化学反応式に基づいて、pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC（電気伝導率）の理論的關係を求めるとともに、清缶剤の選択を行い、pH、EC モニタリングによる自動缶水質管理（pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC の値）が理論計算通りになるか否かを実缶実験により調べた。その結果、正確な pH、 PO_4^{3-} 濃度、EC の理論値を求めるためには PO_4^{3-} の挙動、特に海水中の Mg^{2+} との関係など、さらに詳しい調査が必要となることがわかった。

そこで、本章では、船用補助ボイラ水中の Mg 硬度が水酸化物イオンとりん酸イオンに及ぼす影響、及びシリカ混入時の Mg 硬度の挙動についてについて、実験によりその実態を調査する。そして、今まで採用してきたスケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応モデルについて検討する。

表5.1 外航船舶の造水器における海水と蒸化水の成分

分析項目	SAMPLE A		SAMPLE S	
	SEA WATER	DISTIL.WATER	SEA WATER	DISTIL.WATER
EC (ms/m)	5420	0.23	5200	0.24
pH at 20°C	8.5	5.8	8.6	5.4
OH^- (mol/l)	2.07E-06	4.13E-09	2.60E-06	1.65E-09
Ca^{2+}	408 ppm	8.3 ppb	389 ppm	4.3 ppb
Mg^{2+}	1280 ppm	14 ppb	1210 ppm	14 ppb
Na^+	10900 ppm	370 ppb	10800 ppm	90 ppb
K^+	390 ppm	2.2 ppb	350 ppm	2.8 ppb
Cl^-	17300 ppm	150 ppb	16500 ppm	210 ppb
SiO_2	1.0 ppm >	15 ppb	1.0 ppm >	3.0 ppb >
SO_4^{2-}	2840 ppm	64 ppb	2730 ppm	28 ppb

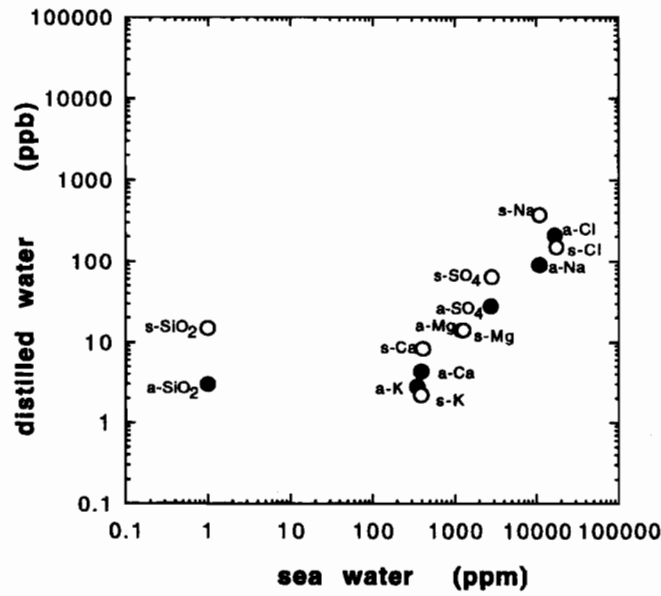


図 5.1 ブラインと蒸化水の成分の関係

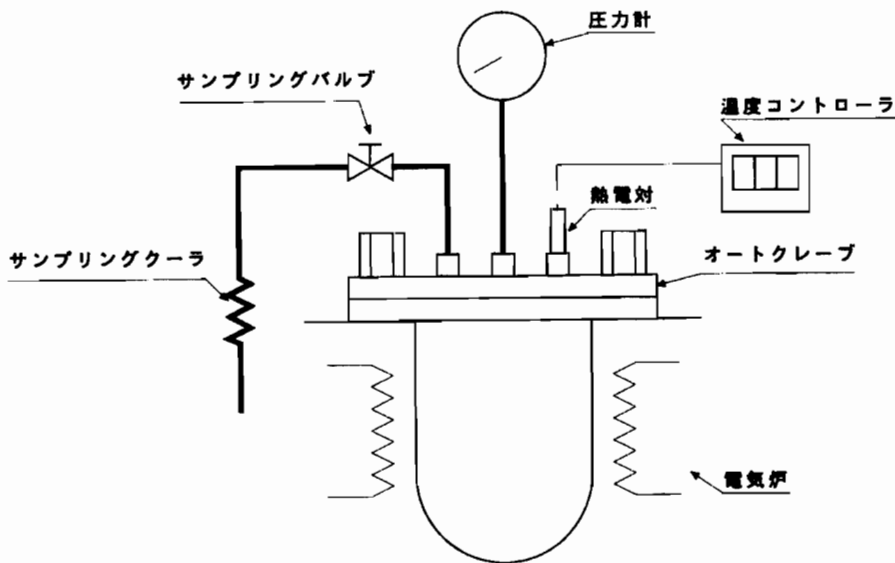


図 5.2 実験装置

5.2 実験装置と実験方法

船用補助ボイラ水中の Mg 硬度が水酸化物イオンとリン酸イオンに及ぼす影響、及びシリカ混入時の Mg 硬度の挙動についても実験によりその実態を調査する。実験は基準溶液を

作成、オートクレーブで昇温昇圧し、反応終了後のサンプル水を分析する方法をとった。実験装置とその方法は以下のとおりである。

(1) 図 5.2 は容量1リットルのオートクレーブにサーモスタットおよびサンプリングクーラを装備した実験装置を示す。

(2) 基準溶液を作成するために使用した薬品を表 5.2 に示す。必要とする PO_4^{3-} 濃度を $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いて作成し、pH(OH)の不足分について NaOH を加えた。なお Na_3PO_4 から発生する $[\text{OH}^-]$ は次式より求めた⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}(-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}) \quad \text{但し、} K_b = K_w / K_3 \quad C_b = [\text{Na}_3\text{PO}_4]$$

$K_w = 1 \times 10^{-14}$ at 25°C ----- (水のイオン積)

$K_3 = [\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 3.98 \times 10^{-13}$ ----- (りん酸の第3解離定数)

(3) サンプル水は Mg 硬度と使用薬品の反応が終了した後に採取した。実験は 1MPa の飽和温度に達するまでに約1時間を要し、その後 Mg 硬度が反応終了するまでは約2時間を要した。

(4) 分析項目とその方法について表 5.3 に示す。

表 5.2 使用薬品と目的

目的	PO_4^{3-} 濃度調整	pH 調整	Mg 硬度	SiO_2
使用薬品	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaOH	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

表 5.3 分析項目と方法

分析項目	分析方法 (1)	分析方法 (2)
PO_4^{3-}	アスコルビン酸還元法	分光光度計
Mg 硬度	フレイム原子吸光法	キレート滴定法
SiO_2	モリブデン黄比色法	分光光度計
酸消費量(pH8.3)	チモールゾルー比色法	—

表 5.4 サンプル水の時間による影響

時間経過(hr.)	0	0.1	2	24	100
Mg 硬度	trace	trace	trace	trace	trace
PO_4^{3-} 濃度	4.0	2.8	4.4	4.3	3.0

基準溶液 ; pH11.0, PO_4^{3-} 20ppm, Mg 硬度 40ppm as CaCO_3

(5) 分析に先立って、サンプル水の採取時刻による影響を調べた。結果は表 5.4 のようであり、 PO_4^{3-} 濃度、Mg 硬度ともに測定許容誤差内であり、時間遅れによる水質の変化はない。

5.3 Mg 硬度が水酸化物イオンとりん酸イオンに及ぼす影響

5.3.1 Mg 硬度の挙動(圧力一定の場合)

pH をパラメータ (pH10.5, 11.0, 11.5, 12.0) とした PO_4^{3-} 20ppm, Mg 硬度 40ppm (as CaCO_3) の基準液を 1MPa に昇圧し、そのサンプル水の分析結果を表 5.5 に示す。なお分析項目は PO_4^{3-} 、Mg 硬度のみで、 OH^- (pH) の正確な分析は出来なかった。また表 5.6 は表 5.5 の基準溶液の PO_4^{3-} 濃度を 30ppm に変えたサンプル水の分析結果であり、表 5.7 は PO_4^{3-} 濃度を 40ppm に変えたサンプル水の分析結果である。

従来、一般に適応されてきたスケール成分と清缶剤の化学反応モデルでは、缶水中では Mg^{2+} は溶解度積の関係から PO_4^{3-} とは反応せず OH^- と反応し、ほとんどが $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になるものと考えられてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって前章⁽¹⁾でもこのモデルを採用して理論式を求めた。しかし、表 5.5、表 5.6、表 5.7 の分析結果が示すように、Mg 硬度は PO_4^{3-} と反応していることが分かる。

表5.5 PO_4^{3-} 20ppmの場合の分析結果

(初期Mg硬度40ppm as CaCO_3)

pH	12	11.5	11	10.5
OH^- mol/l	1.00E-02	3.16E-03	1.00E-03	3.16E-04
Mg hardness	trace	trace	trace	4
PO_4^{3-} mg/l	16.8	8.4	5.3	5.3

表5.6 PO_4^{3-} 30ppmの場合の分析結果

(初期Mg硬度40ppm as CaCO_3)

pH	12	11.5	11	10.5
OH^- mol/l	1.00E-02	3.16E-03	1.00E-03	3.16E-04
Mg hardness	trace	trace	16	24
PO_4^{3-} mg/l	30	19.6	24	19

表5.7 PO_4^{3-} 40ppmの場合の分析結果

(初期Mg硬度40ppm as CaCO_3)

pH	12	11.5	11	10.5
OH^- mol/l	1.00E-02	3.16E-03	1.00E-03	3.16E-04
Mg hardness	trace	trace	trace	trace
PO_4^{3-} mg/l	39.7	31	25.5	23.2

表5.8 PO_4^{3-} 20ppmにおけるMg硬度の挙動

pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg^{2+} mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ / $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	3.2	3.37E-05	4.00E-04	5.05E-05	3.49E-04	0.1
11.5	11.6	1.22E-04	4.00E-04	1.83E-04	2.17E-04	0.8
11.0	14.7	1.55E-04	4.00E-04	2.32E-04	1.68E-04	1.4
10.5	14.7	1.55E-04	3.60E-04	2.32E-04	1.28E-04	1.8

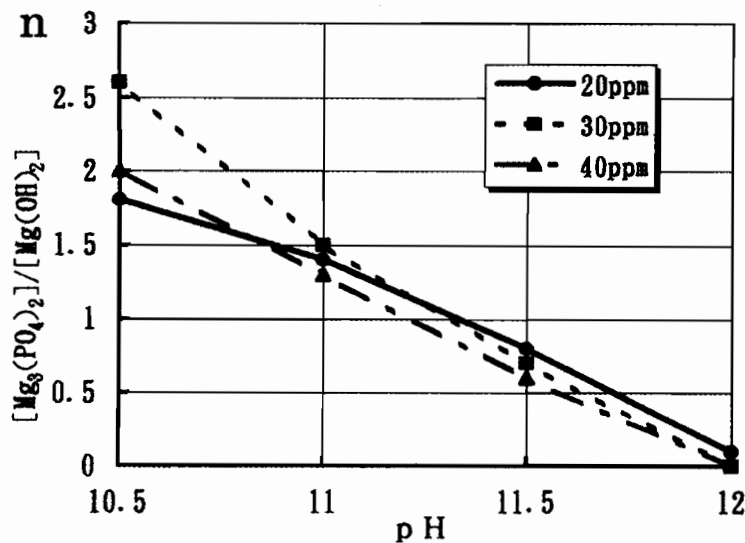
(初期Mg硬度40ppm asCaCO₃)

表5.9 PO_4^{3-} 30ppmにおけるMg硬度の挙動

pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg^{2+} mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ / $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	0	0.00E+00	4.00E-04	0.00E+00	4.00E-04	0.0
11.5	10.4	1.09E-04	4.00E-04	1.64E-04	2.36E-04	0.7
11.0	6	6.32E-05	1.60E-04	9.47E-05	6.53E-05	1.5
10.5	11	1.16E-04	2.40E-04	1.74E-04	6.63E-05	2.6

表5.10 PO_4^{3-} 40ppmにおけるMg硬度の挙動

pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg^{2+} mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ / $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	0.3	3.16E-06	4.00E-04	4.74E-06	3.95E-04	0.0
11.5	9	9.47E-05	4.00E-04	1.42E-04	2.58E-04	0.6
11.0	14.5	1.53E-04	4.00E-04	2.29E-04	1.71E-04	1.3
10.5	16.8	1.77E-04	4.00E-04	2.65E-04	1.35E-04	2.0



[圧力 1MPa 一定]

図 5.3 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のモル比nの pH による変化

これにより、従来適応されてきた Mg 硬度の化学反応モデルは事実と一致せず、誤りであることが分かった。分析結果から反応懸濁物は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ または $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ のような化合物になると推測できる。これらを総括して $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ と考え、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のモル比 n を求める。

表 5.8、表 5.9、表 5.10 は表 5.5、表 5.6、表 5.7 の PO_4^{3-} 、Mg 硬度の分析結果をもとに $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のモル濃度を推測し、モル比 n を求めたものである。図 5.3 は 1MPa 下でのりん酸イオン 20ppm, 30ppm, 40ppm の pH とモル比 n の関係を示す。図 5.3 からモル比 n はりん酸イオン濃度には殆ど影響されないが、pH に影響されることがわかる。pH12.0 では殆どの反応懸濁物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となり pH10.5 付近では $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ となっている。

5.3.2 Mg 硬度の挙動 (りん酸イオン濃度一定の場合)

表5.11 1MPaにおけるMg硬度の挙動 (基準溶液: PO_4^{3-} 20ppm, Mg硬度40ppmas CaCO_3)

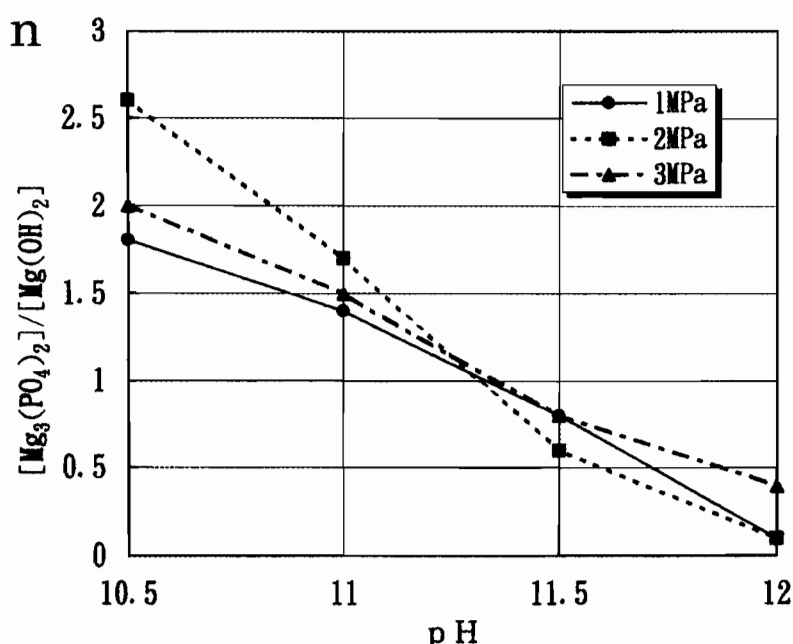
pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] / [\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	3.2	3.37E-05	4.00E-04	5.05E-05	3.49E-04	0.1
11.5	11.6	1.22E-04	4.00E-04	1.83E-04	2.17E-04	0.8
11.0	14.7	1.55E-04	4.00E-04	2.32E-04	1.68E-04	1.4
10.5	14.7	1.55E-04	3.60E-04	2.32E-04	1.28E-04	1.8

表5.12 2MPaにおけるMg硬度の挙動 (基準溶液: PO_4^{3-} 20ppm, Mg硬度40ppmas CaCO_3)

pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] / [\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	1.8	1.89E-05	4.00E-04	2.84E-05	3.72E-04	0.1
11.5	9.8	1.03E-04	4.00E-04	1.55E-04	2.45E-04	0.6
11.0	15.8	1.66E-04	4.00E-04	2.49E-04	1.51E-04	1.7
10.5	18.3	1.93E-04	4.00E-04	2.89E-04	1.11E-04	2.6

表5.13 3MPaにおけるMg硬度の挙動 (基準溶液: PO_4^{3-} 20ppm, Mg硬度40ppmas CaCO_3)

pH	Consump. of PO_4^{3-} ppm	Consump. of PO_4^{3-} mol/l	Consump. of Mg mol/l	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Mg}^{2+}]$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] / [\text{Mg}(\text{OH})_2]$
12.0	6.8	7.18E-05	4.00E-04	1.08E-04	2.92E-04	0.4
11.5	11.6	1.22E-04	4.00E-04	1.83E-04	2.17E-04	0.8
11.0	15.2	1.60E-04	4.00E-04	2.40E-04	1.60E-04	1.5
10.5	16.9	1.78E-04	4.00E-04	2.67E-04	1.33E-04	2.0



[リン酸イオン濃度 20ppm 一定]

図 5.4 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のモル比 n の pH による変化

pH をパラメータ (pH10.5, 11.0, 11.5, 12.0) とした PO_4^{3-} 20ppm, Mg 硬度 40ppm (as CaCO_3) の基準液を 1MPa, 2MPa, 3MPa に昇圧し、そのサンプル水の PO_4^{3-} と Mg 硬度を分析した。表 5.11、表 5.12、表 5.13 は、その分析結果をもとに $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のモル濃度を推測し、モル比 n ($[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] / [\text{Mg}(\text{OH})_2]$) を求めたものである。図 5.14 は 1MPa (180℃), 2MPa (212℃), 3MPa (234℃) における pH とモル比 n の関係を示す。

図 5.4 の pH とモル比 n との関係は、図 5.3 のリン酸イオン濃度を変化させた場合と殆ど同じように推移している。このように補助ボイラで使用する圧力の範囲では、モル比 n は反応温度には殆ど影響されず、pH のみによって影響されることがわかる。

5.4 シリカ混入時の Mg 硬度の挙動

Mg 硬度 40ppm の溶液に SiO_2 (5, 10, 15, 20, 24ppm) を加え、次に PO_4^{3-} 20ppm、pH11.0 になるように薬品を加える。表 5.14 に加えた薬品の実量と目標値を示す。また表 5.15 に 1MPa 昇圧後の Mg 硬度、 PO_4^{3-} 濃度、 SiO_2 の分析値を示す。図 5.5 は分析値より得られた SiO_2 混入時の Mg 硬度の挙動を示す。これによれば、Mg 硬度成分に対して、 SiO_2 が 30% 程度存在すれば MgSiO_3 が生じ始め、 SiO_2 の含有割合が増すに連れて MgSiO_3 も増加している。また残りの Mg 硬度成分は $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ のような反応懸濁物として存在し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のモル濃度はバラつきがあった。

表5.14 加えた薬品の実際の量

SiO ₂ ppm	0	5	10	15	20	24
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O ppm	0 (0)	23.3 (23.3)	46.2 (46.7)	69.0 (70)	93.5 (93.3)	113.3 (112)
MgCl ₂ ·6H ₂ O ppm	82.3 (81)	81.5 (81)	81.0 (81)	80.7 (81)	81.4 (81)	81.5 (81)
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O ppm	80.5 (80)	79.7 (80)	82.0 (80)	80.9 (80)	79.4 (80)	80.6 (80)
NaOH ppm	31.0 (32)	25.7 (25)	19.5 (18.3)	12.4 (11.7)	5.6 (5)	0 (0)

※()内は目標値を表す。

表5.15 シリカ投入時の分析結果

SiO ₂ ppm	0	5	10	15	20	24
Mg-hardness ppm	trace	trace	trace	trace	trace	trace
PO ₄ ³⁻ ppm	5.3	3.1	11.5	9.7	6.7	10.4
SiO ₂ ppm	0	4.8	10.6	13.5	14.6	16

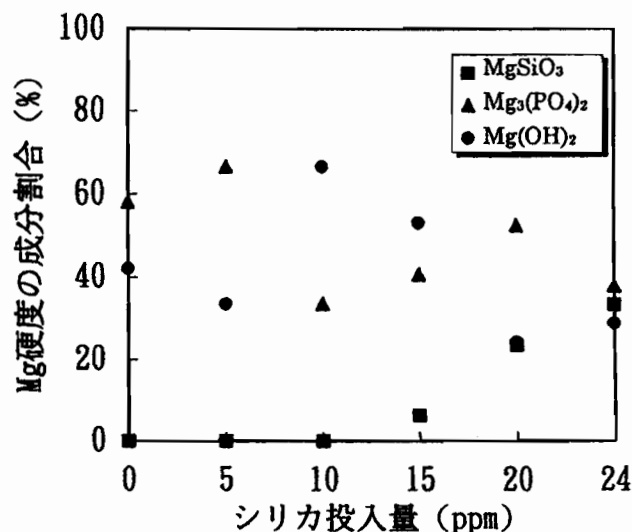


図 5.5 シリカ投入時の Mg 硬度の挙動

5.5 補助ボイラの水質管理基準をシミュレートした溶液による実験結果

船用低圧ボイラ水中における硬度の挙動を調査するために、一般に採用されている水質管理基準値と同程度の基準溶液を作成して、オートクレーブで昇温昇圧実験を行った。Mg 硬度の挙動はこの実験においても、前章で明らかになった関係が生じていることが確認された。すなわち、

① 従来の化学反応モデルでは、Mg 硬度はほとんど Mg(OH)₂ になると考えられていたが、実際には一部は PO₄³⁻と反応して Mg₃(PO₄)₂ が生成されることがわかった。その場合図 5.3 及

び図 5.4 に示すように、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のモル比 n は、補助ボイラで使用する圧力の範囲下でりん酸イオン濃度及び反応温度には殆ど影響されず、pH の低下とともに上昇する。本実験では、pH12.0 では $n=0$ 、pH10.5 付近では $n=2$ 前後となっていた。

② 給水中に Mg 硬度成分に対して SiO_2 がある程度存在すれば、 MgSiO_3 が形成され、その量は SiO_2 の増加とともに増す。また残りの Mg 硬度成分は上記①に述べたのと同様の反応により、 $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ のような型になると推測され、pH や PO_4^{3-} 濃度を減少させる。

5.6 結言

ボイラ水中における Mg 硬度の挙動は、Ca 硬度に比べ明らかにされていないことが多い。本実験を行う前に、Mg 硬度と清缶剤から生じた反応懸濁物を濾過し X 線回析を行ったが、明確なスペクトルは得られなかった。おそらく、この反応生成物は非結晶の物質であるため、Mg 硬度の挙動があまり明確にされていない理由は、このようなことも原因しているものと思われる。本実験では、反応前後の溶液の分析からその反応懸濁物を推定した。これらの実験結果によって、本章では、従来の化学反応モデルの限界を明らかにし、Mg 硬度の挙動についても、その概要を明らかにすることができた。次章では、本章の成果をもとにして新しい化学反応モデルを推定し、前章⁽¹⁾に記した pH、EC モニタリングによる自動ボイラ水質管理が理論計算通り推移するどうか確認する。

参考文献

- (1) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義・金子一郎：「混入海水によるボイラ水質の変化(2)」、日本船舶機関学会誌、Vol.30、No5、p405、(1995).
- (2) 日本化学会編：「改定4版化学便覧基礎編Ⅱ」、pp316-317、(1993).
- (3) 栗田工業ハンドブック編集委員会編：「第3版薬品ハンドブック」、pp65-71、(1995).
- (4) 栗田工業ハンドブック編集委員会編：「薬品ハンドブック」、p66、(1988).
- (5) 日本化学会編：「改定4版化学便覧基礎編Ⅱ」、p169、(1993).
- (6) 日本ボイラ協会編：「ボイラの水質管理・基礎と実際」、p245、(1984).
- (7) James W. McCoy, 「The Chemical Treatment of Boiler Water」, Edited by Chemical Publishing Co. New York, p17, (1984).

第6章 補助ボイラ水中のスケール成分と水処理薬品の化学反応モデルの推定

6.1 緒言

自動化の遅れている船用ボイラの給缶水管理を念頭におき、第3章、第4章⁽¹⁾⁽²⁾において、混入海水を対象に従来の化学反応モデルに基づいて、pH、りん酸イオン濃度、電気伝導率 EC の理論的關係を求めるとともに、清缶剤の選択を行い、pH、電気伝導率モニタリングによる提案した自動缶水管理 (pH、りん酸イオン濃度、EC の値)⁽²⁾が理論計算通りになるか否かを実缶実験により調べた。その結果、従来の化学反応モデルから求めた pH、りん酸イオン濃度、電気伝導率の理論値と測定値は一致しなかったが、りん酸イオン濃度と水酸化物イオン濃度の理論値と測定値の誤差に極めて高い相関が認められた。このことから、正確なそれぞれの理論値を求めるためにはりん酸イオンの挙動、特に海水中のマグネシウムとの関係など、さらに詳しい調査が必要となることがわかった。

そこで、前章⁽³⁾ではマグネシウムが水酸化物イオンと磷酸イオンに及ぼす影響について調べるとともに、シリカ混入時のマグネシウムの挙動についても調べた。実験は、オートクレーブで昇温昇圧実験により、一般に採用されている水質管理基準値と同程度の基準溶液を作成して行われた。その結果、次のことが確認された。

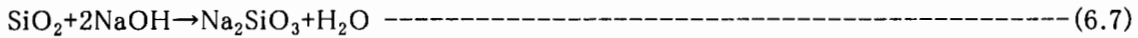
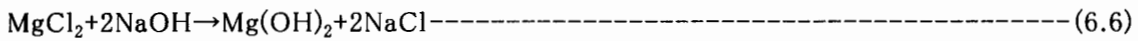
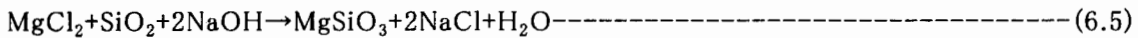
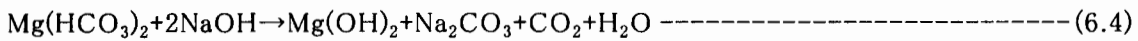
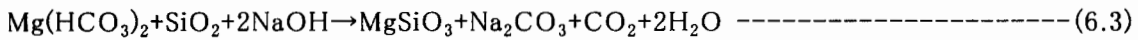
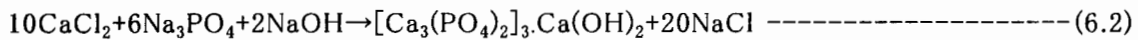
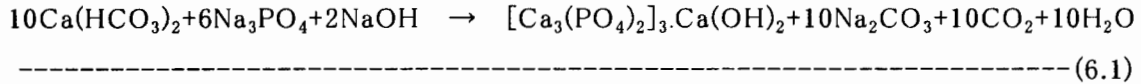
- ① 従来の化学反応モデルでは、Mg はほとんど $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になると考えられていたが、実際には一部は PO_4^{3-} と反応して $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成される。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のモル比 n は圧力、りん酸イオン濃度および反応温度には殆ど影響されず、pH の低下とともに上昇する。本実験では、pH12.0 では $n=0$ 、pH10.5 付近では $n=2$ 前後となっていた。
- ② 給水中に Mg 硬度成分に対して SiO_2 がある程度存在すれば、 MgSiO_3 が形成され、その量は SiO_2 の増加とともに増す。また残りの Mg は①に述べたのと同様の反応により、 $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ のような型になると推測され、pH や PO_4^{3-} 濃度を減少させる。

本章では、前章まで⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾の成果をもとに、スケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応について新しいモデルを考察する。そして、新しい化学反応モデルの妥当性を立証するために、pH、りん酸イオン濃度、EC の理論式を作成して理論値を求め、第4章⁽²⁾の混入海水による実験結果を利用し、その測定値と従来の化学反応モデルから求めた理論値とを比較検討する。

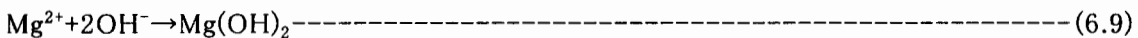
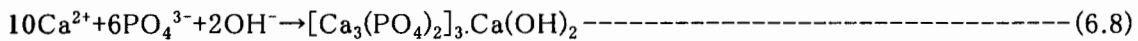
6.2 スケール成分とりん酸塩系清缶剤の新しい化学反応モデルの推定

6.2.1 従来の化学反応モデル

現在まで使用されてきたスケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応モデル⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾を式(6.1)～式(6.7)に記す。

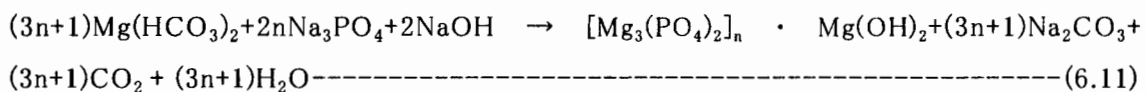
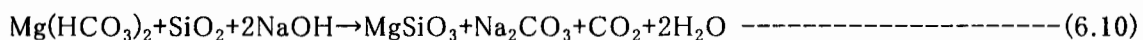


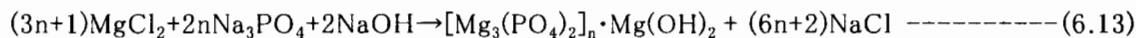
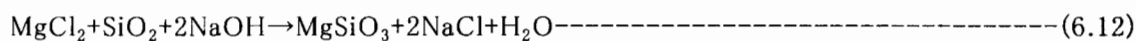
海水中のシリカは微量なため無視できるので、これらの化学反応式は次のイオン反応式(6.8)(6.9)に集約できるとし、このイオン反応式をもとに第4章⁽²⁾では pH、りん酸イオン、電気伝導率の理論値を求めた。



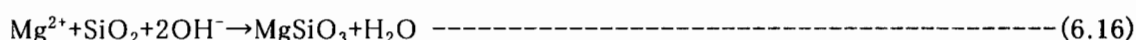
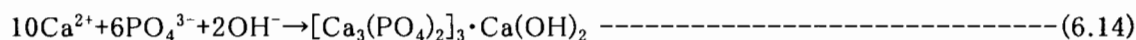
6.2.2 新しい化学反応モデルの推定

新しい化学反応モデルは前章⁽³⁾の実験結果から次の式(6.10)～式(6.13)で表すことができる。従来の化学反応モデルとの相違はマグネシウムに対する化学反応式で、上記した従来の化学反応モデルの式(6.3)～式(6.6)に変わるものである。(前章の実験では、化学式中のn値はpHがパラメータとなり、pH12.0でn=0、pH10.5付近でn=2前後、pH11.0～pH11.5ではn=1前後であった⁽³⁾。)





従って、新しい化学反応モデルでは、混入海水のようにシリカが微量な場合は、式(6.1), 式(6.2), 式(6.11), 式(6.13)で表され、次のイオン反応式(6.14)(6.15)に集約できる。またマグネシウムに対してシリカがある程度存在すれば、式(6.1), 式(6.2), 式(6.10), 式(6.12)で表され、式(6.14)式(6.16)に集約できる。



6.3 新しい化学反応モデルによるボイラ水質の理論値

6.3.1 混入海水によるボイラ水質の理論値の算出法

新しい化学反応モデルの妥当性を立証するために、その理論値の算出方法を以下に示す。

(1) 化学反応式とイオン反応式で消費するアルカリ度の関係

表 6.1 は第4章⁽²⁾の実験に用いた混入海水の成分を示すが、全硬度>炭酸塩硬度>0の関係があり、これにより新しい化学反応式(6.1), 式(6.2), 式(6.10), 式(6.11), 式(6.12), 式(6.13)で消費されるPアルカリ度(酸消費量 pH8.3)PA は次式により求めることができる。なお反応式中の n 値は、ボイラ水の pH を 11.0~11.5 に保持するものとして n=1 とする。

表 6.1 混入海水の成分

電気伝導率 mS/m	4,870	Cl ⁻ mg/l	17,500
pH (at 20°C)	7.8	SiO ₂ mg/l	1.0>
Ca ²⁺ mg/l	358	SO ₄ ²⁻ mg/l	1,950
Mg ²⁺ mg/l	1,260	酸消費量(pH4.8) mgCaCO ₃ /l	105
Na ⁺ mg/l	10,200	全無機炭素 mg/l	72.8
K ⁺ mg/l	370	SG	1.026

式(6.1)より、 $PA_1=(1+\alpha)\cdot Ca_1/2-0.4\cdot Ca_1$

式(6.2)より、 $PA_2=-0.4\cdot Ca_2$

式(6.10)より、 $PA_{10}=(1+\alpha)\cdot Mg_1/2-Mg_1\div 0$

式(6.11)より、 $PA_{11}=(1+\alpha)\cdot Mg_1/2-0.5\cdot Mg_1$

式(6.12)より、 $PA_{12}=-Mg_2\div 0$

式(6.13)より、 $PA_{13}=-0.5\cdot Mg_2$

$PA_C=PA_1+PA_2+PA_{11}+PA_{13}$

$=(1+\alpha)\cdot (Ca_1+Mg_1)/2-0.4\cdot (Ca_1+Ca_2)-0.5\cdot (Mg_1+Mg_2)$

$=(1+\alpha)\cdot MA/2-0.5\cdot H+0.1\cdot Ca_H$

$=(1+0.625)\times 105/2-0.5\times (358\times 100/40.08+1260\times 100/24.305)+0.1\times 358\times 100/40.08$
 $=-2864\text{mgCaCO}_3/\text{L}$

ここで、 PA_C :化学反応式から求めた P アルカリ度、 $Ca_H(\text{mgCaCO}_3/\text{L})$:カルシウム硬度、 $H(\text{mgCaCO}_3/\text{L})$:全硬度、 MA :炭酸塩硬度(mgCaCO_3/L)(Ca_1, Mg_1)、 $H-MA$:非炭酸塩硬度(mgCaCO_3/L)(Ca_2, Mg_2)、 α : Na_2CO_3 の分解率(1.6MPa で 0.625)⁽⁵⁾、とする。従って、 $Ca_H=Ca_1+Ca_2$ 、 $H=Ca_1+Mg_1+Ca_2+Mg_2$ 、 $MA=Ca_1+Mg_1$ 、の関係があり、それぞれ表 6.1の海水の分析値、358mg/L, 358mg/L+1260mg/L, 105mg/L に対応している。硬度の単位は mgCaCO_3/L で、100/40.08, 100/24.3 は原子量換算係数である。

次にイオン式で消費する PA_1 を求める。

式(6.14)より、 $PA_{14}=-0.1\cdot Ca_H$

式(6.15)より、 $PA_{15}=-0.25\cdot Mg_H$

$PA_I=PA_{14}+PA_{15}=-0.1\times 358\times 100/40.08-0.25\times 1260\times 100/24.305$

$=-1384(\text{mgCaCO}_3/\text{L})$

ここで、 PA_I :イオン反応式から求めた P アルカリ度、 $Ca_H(\text{mgCaCO}_3/\text{L})$:カルシウム硬度、 $Mg_H(\text{mgCaCO}_3/\text{L})$:マグネシウム硬度、とする。

化学反応式とイオン反応式で消費するアルカリ度には、次のような関係がある。

$$PA_C/PA_I=-2864/-1384=2.069\text{-----}(6.17)$$

(2)理論値の算出方法

混入海水による各成分の理論値の変化は、イオン反応式(6.14)(6.15)で $n=1$ に基づくものとする。ただし pH と P アルカリ度は相関が高いので、混入海水による水酸化物イオンモル濃度 $[\text{OH}^-]$ の消費量に式(6.17)の係数を乗じ、pH 消費の近似値とする。式(6.14)式(6.15)では、1mgCa/L 当たり PO_4^{3-} を 1.422mg/L(1.50×10^{-5} mol/L)、 OH^- を 0.085mg/L(5.00×10^{-6} mol/L)消費し、1mgMg/L 当たり PO_4^{3-} を 1.954mg/L(2.06×10^{-5} mol/L)、 OH^- を

0.350mg/L(2.06×10^{-5} mol/L)消費する。なお Ca, Mg, PO_4 , OH の化学式量は、それぞれ 40.08, 24.305, 94.97, 17.007 とする。

25℃における各物質の電気伝導率 K^{25} は式(6.18)により示される。

$$K^{25} = \sum (n_i \cdot \lambda_{n_i}^{25}) \text{ ----- (6.18)}$$

ここで、 n_i : 物質の ppm 濃度, $\lambda_{n_i}^{25}$: 25℃の物質 mg/L 当たりの電気伝導率(Ca^{2+} ; $2.98 \mu\text{S/cm}$, Mg^{2+} ; $4.39 \mu\text{S/cm}$, PO_4^{3-} ; $2.18 \mu\text{S/cm}$, OH^- ; $11.66 \mu\text{S/cm}$)である。

このことから、混入海水(表 6.1)によるボイラ水の水質の理論変化は次のようになる。

(2.1) 塩化物イオンの濃度

$$\text{CL} = \text{Cl}_s \cdot a = 17500 \cdot a \text{ ----- (6.19)}$$

ここで、CL; ボイラ水の塩化物イオンの濃度, Cl_s ; 混入海水の塩化物イオンの濃度, a ; ボイラ水の保有水量に対する混入海水の比、とする。

(2.2) pH

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_0 - ([\text{OH}^-]_{(14)} + [\text{OH}^-]_{(15)}) \cdot \text{PA}_C / \text{PA}_I \\ &= [\text{OH}^-]_0 - (5.00 \times 10^{-6} \times 358 + 2.06 \times 10^{-5} \times 1260) \times 2.069 \cdot a \\ &= [\text{OH}^-]_0 - 0.0574 \cdot a \text{ ----- (6.20)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = \log_{10}[\text{OH}^-] - \log_{10}K_w \text{ ----- (6.21)}$$

ここで、 $[\text{OH}^-]_0$; 混入海水前の $[\text{OH}^-]$, $[\text{OH}^-]_{(14)}$; 式(6.14)の析出反応によって消費される $[\text{OH}^-]$, $[\text{OH}^-]_{(15)}$; 式(6.15)の析出反応によって消費される $[\text{OH}^-]$, K_w ; 水のイオン積、とする。

(2.3) リン酸イオンの濃度

$$\begin{aligned} \text{PO} &= \text{PO}_0 - (\text{PO}_{(14)} + \text{PO}_{(15)}) \\ &= 94970 \cdot K_1 \cdot [\text{OH}^-]_0 - (358 \times 1.422 + 1260 \times 1.954) \cdot a \\ &= 94970 \cdot K_1 \cdot [\text{OH}^-]_0 - 2971 \cdot a \text{ ----- (6.22)} \end{aligned}$$

ここで、 PO_0 ; 海水が混入する前のりん酸イオンの濃度(mg/L), $PO_{(14)}$ 式(6.14)の析出反応によって消費されるりん酸イオンの濃度(mg/L), $PO_{(15)}$; 式(6.15)の析出反応により消費されるりん酸イオンの濃度(mg/L), K_1 ; 採用清缶剤のモル比 PO_4/OH 、とする。

(2.4) 電気伝導率

$$\begin{aligned}
 EC &= EC_0 + EC_S - (EC_{(14)} + EC_{(15)}) \\
 &= EC_0 + EC_S - (EC_{Ca} + EC_{Mg} + EC_{PO} + EC_{OH}) \cdot a \\
 &= EC_0 + 48700 \cdot a - \{2.98 \cdot Ca_S + 4.39 \cdot Mg_S + 2.18 \cdot (1.422 \cdot Ca_S + 1.954 \cdot Mg_S) + 11.66 \cdot (0.085 \cdot \\
 &\quad Ca_S + 0.350 \cdot Mg_S)\} \cdot a \\
 &= EC_0 + 48700 \cdot a - (7.07 \cdot Ca_S + 12.73 \cdot Mg_S) \cdot a \\
 &= EC_0 + 30129 \cdot a \text{-----} (6.23)
 \end{aligned}$$

ここで、 EC ; ボイラ水の電気伝導率、 EC_0 ; 混入海水前の電気伝導率、 EC_S ; 混入海水によって上昇する電気伝導率、 $EC_{(14)}$; 式(6.14)の析出反応によって減少する電気伝導率、 $EC_{(15)}$; 式(6.15)の析出反応によって減少する電気伝導率、 EC_{Ca} , EC_{Mg} , EC_{PO} , EC_{OH} ; 式(6.14)式(6.15)の析出反応によって減少する各物質の電気伝導率、 Ca_S ; 海水のカルシウムの濃度(mg/L), Mg_S ; 海水のマグネシウムの濃度(mg/L)、とする。

6.3.2 シリカ存在下のボイラ水質の理論値

水質管理基準値に保たれたボイラ水中に硬度成分とシリカがある程度存在すれば、ボイラ水中での化学反応は式(6.1), 式(6.2), 式(6.10), 式(6.12)で表される。このようにマグネシウムは $MgSiO_3$ としてボイラ水中に分散され、その量はシリカの増加とともに増し水酸化物イオンを消費させる⁽³⁾。従って、シリカ存在下のボイラ水質の理論値は、従来の化学反応モデルから求められる理論値と同じになり、その算出方法は4章⁽²⁾に記した通りである。しかし、残りのマグネシウムは反応式(6.15)に集約される式(6.11)式(6.13)の化学反応により、 $[Mg_3(PO_4)_2]_n \cdot Mg(OH)_2$ のような型になると推測され、pH やりん酸イオンの濃度を減少させる。従って、反応析出物である $MgSiO_3$ と $[Mg_3(PO_4)_2]_n \cdot Mg(OH)_2$ のモル比は給水中のマグネシウムに対するシリカの混入比により決定されと考えられる。

6.4 結果と考察

6.4.1 混入海水によるボイラ水質の変化

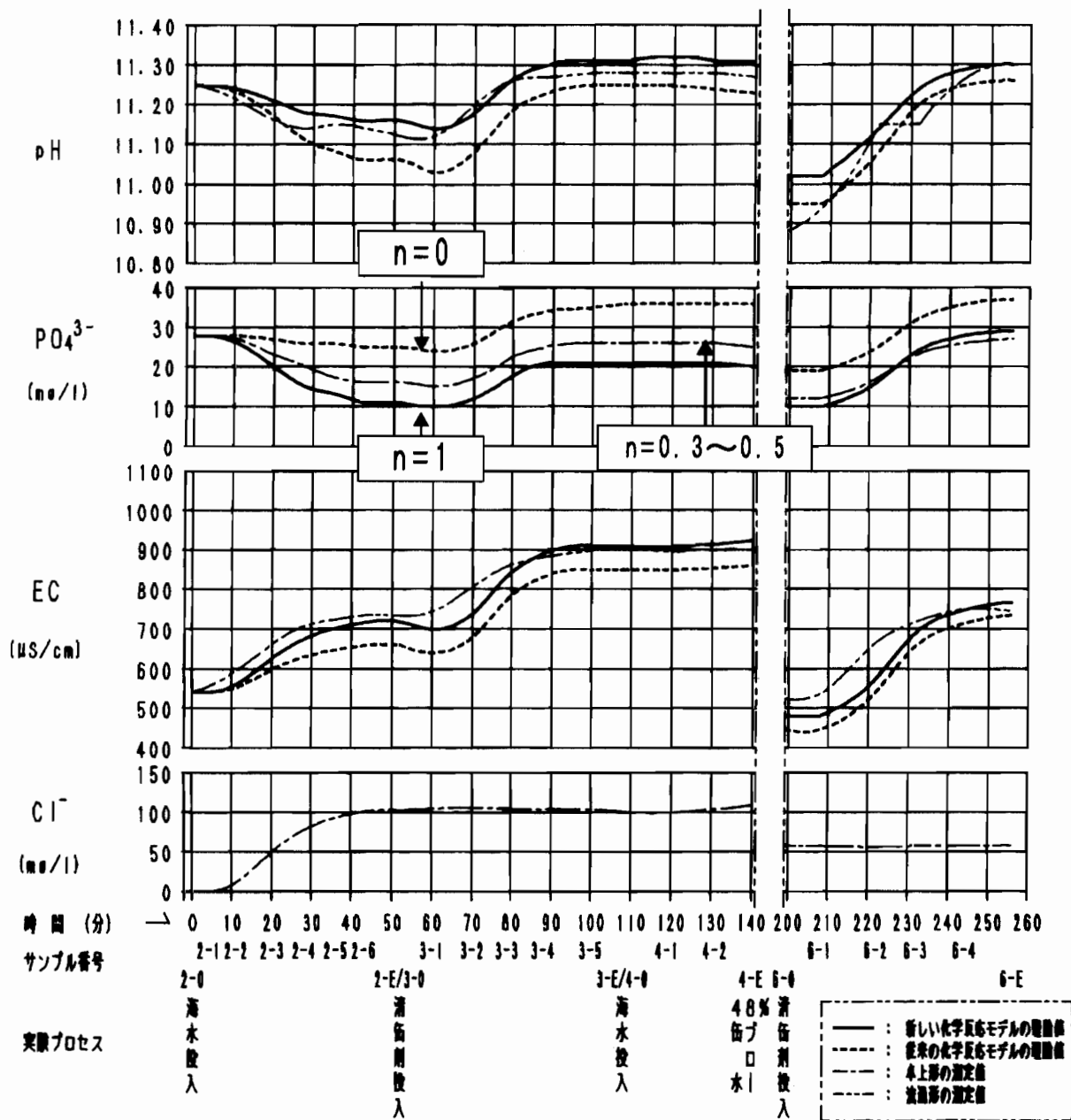


図 6.1 実験過程における理論値と測定値の関係

表6.2 混入海水をシミュレートした実験過程と水質測定値

実験項目 実験内容	試料番号	経過時間 min	清浄剤投入量 ml	海水投入量 lit	Cl ⁻ 測定値 mg/l	従来の化学反応モデルの予測値		新しい化学反応モデルの予測値		測定値				E.C. (電伝導率 $\mu S/cm$)	従来の新しい測定値		P.O. ₄ (mg/l)	PA	MA	貯留区
						pH	[OH ⁻]	pH	[OH ⁻]	pH	[OH ⁻]	濃度	濃度		濃度	濃度				
清浄剤投入 主蒸気弁開 (Exp. 150kg/h)	0	0	93.1		0	11.25	1.79E-03	11.25	1.79E-03	11.20	1.60E-03	11.17	1.50E-03	480	520	25	83	125	保有水量 352 l	
	1-0	0			0	11.25	1.79E-03	11.25	1.79E-03	11.20	1.60E-03	11.17	1.50E-03	480	520	25	83	125	保有水量 315 l	
	1-1	3			0	11.23	1.72E-03	11.24	1.76E-03	11.18	1.53E-03	11.15	1.43E-03	476	512	24	71	118		
	1-2	11			0	11.17	1.49E-03	11.21	1.63E-03	11.17	1.50E-03	11.12	1.33E-03	464	523	23	84	95		
	1-3	18			0	11.11	1.31E-03	11.18	1.54E-03	11.22	1.68E-03	11.16	1.46E-03	493	533	25	85	102		
安定状態	1-4	31			0	11.08	1.21E-03	11.17	1.49E-03	11.24	1.78E-03	11.18	1.53E-03	518	568	26	107	112	海水投入比 5.892E-03	
	1-E	41			0	11.06	1.15E-03	11.16	1.45E-03	11.27	1.88E-03	11.17	1.50E-03	564	582	28	104	119		
	2-0	0		1.856	0	11.25	1.79E-03	11.25	1.79E-03	11.27	1.88E-03	11.17	1.50E-03	542	582	28	104	119		
	2-1	4			0	11.25	1.79E-03	11.25	1.79E-03	11.26	1.84E-03	11.16	1.46E-03	542	582	28	98	115		
	2-2	11			11	11.23	1.72E-03	11.24	1.76E-03	11.25	1.80E-03	11.13	1.36E-03	554	606	28	27	97		
安定状態	2-3	20			49	11.17	1.49E-03	11.21	1.63E-03	11.20	1.60E-03	11.08	1.22E-03	598	626	27	20	91		
	2-4	28			77	11.11	1.31E-03	11.18	1.54E-03	11.16	1.46E-03	11.06	1.16E-03	630	674	26	15	82		
	2-5	36			93	11.08	1.21E-03	11.17	1.49E-03	11.17	1.50E-03	11.07	1.19E-03	648	702	26	13	80		
	2-6	43			101	11.06	1.16E-03	11.16	1.46E-03	11.17	1.50E-03	11.06	1.16E-03	658	716	25	11	77		
	2-E	52			103	11.06	1.15E-03	11.16	1.45E-03	11.17	1.50E-03	11.04	1.11E-03	660	719	25	11	84		
清浄剤投入	3-0	0	34.3		103	11.06	1.15E-03	11.16	1.45E-03	11.17	1.50E-03	11.04	1.11E-03	660	719	25	11	84		
	3-1	8			105	11.03	1.09E-03	11.14	1.39E-03	11.16	1.46E-03	11.04	1.11E-03	641	700	15	71	88		
	3-2	18			106	11.08	1.21E-03	11.18	1.52E-03	11.18	1.53E-03	11.12	1.33E-03	679	738	17	62	92		
	3-3	27			105	11.18	1.53E-03	11.26	1.83E-03	11.23	1.72E-03	11.18	1.53E-03	775	834	22	76	112		
	3-4	36			104	11.23	1.72E-03	11.30	2.02E-03	11.27	1.88E-03	11.19	1.57E-03	832	891	25	112	123		
安定状態	3-5	48			104	11.25	1.78E-03	11.31	2.09E-03	11.28	1.93E-03	11.20	1.60E-03	851	910	26	91	125	海水投入比 3.810E-04	
	3-E	56			101	11.25	1.78E-03	11.31	2.09E-03	11.28	1.93E-03	11.20	1.60E-03	851	910	26	106	136		
	4-0	0		0.120	101	11.25	1.78E-03	11.31	2.09E-03	11.28	1.93E-03	11.20	1.60E-03	851	910	26	106	136		
	4-1	11			100	11.25	1.79E-03	11.32	2.09E-03	11.26	1.84E-03	11.20	1.60E-03	850	909	36	21	26		
	4-2	23			104	11.24	1.76E-03	11.31	2.08E-03	11.27	1.88E-03	11.20	1.60E-03	855	915	36	21	26		
安定状態 (5時追加水 (主蒸気弁開))	4-E	32			109	11.23	1.73E-03	11.31	2.04E-03	11.26	1.84E-03	11.19	1.57E-03	860	924	25	108	150		
	給水後、主蒸気弁開																			
	5-1	17			57						11.04	1.11E-03	10.34	2.21E-04		534	14	52	72	
	5-2	30			56						11.01	1.04E-03	10.48	3.06E-04		533	12	38	68	
安定状態	5-3	43			57					10.99	9.89E-04	10.64	4.42E-04		539	12	55	65		
	5-E	59			57	10.95	9.00E-04	11.02	1.07E-03	11.00	1.01E-03	10.80	6.38E-04	447	539	19	10	68		
	6-0	0	59.5		57	10.95	9.00E-04	11.02	1.07E-03	11.00	1.01E-03	10.80	6.38E-04	447	539	19	10	68		
	6-1	9			57	10.95	9.00E-04	11.02	1.07E-03	11.04	1.11E-03	10.86	7.33E-04	447	536	12	57	74		
	6-2	23			56	11.08	1.22E-03	11.14	1.39E-03	11.16	1.46E-03	11.07	1.19E-03	543	576	17	79	84		
安定状態	6-3	33			57	11.20	1.60E-03	11.24	1.77E-03	11.26	1.84E-03	11.07	1.19E-03	658	691	23	95	111		
	6-4	45			57	11.25	1.79E-03	11.29	1.96E-03	11.32	2.11E-03	11.19	1.57E-03	715	748	26	104	124		
	6-E	57			57	11.26	1.85E-03	11.30	2.09E-03	11.32	2.11E-03	11.22	1.68E-03	734	767	27	105	182		

表 6.2 は、第4章⁽²⁾の「混入海水をシミュレートした実験過程と水質測定値」のデータに、新しい化学反応モデルから求めた理論値を加えたものである。表 6.2 をもとに、図 6.1 に実験過程における従来の化学反応モデルと新しい化学反応モデルの理論値と測定値の関係を示す。図では、実験過程における理論値と測定値の傾向はほぼ一致している。また新しい化学反応モデルから求めた理論値は従来の化学反応モデルの値と比べ、各水質測定値に対してより近い値になっている。従って、従来マグネシウムはほとんど $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になると考えられていたが、実際には一部はりん酸イオンと反応して $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成されることが、ここでも立証された。

新しいモデルの理論値と測定値においても、混入海水によってそれぞれの変化量に差が生じている。この矛盾は、りん酸イオンについては測定誤差(アルコールビネ酸法; 誤差範囲 2 ~ 10%)の影響も考えられるが、新しい化学反応モデルの n 値を小さくすることで解消できる。 n 値については、前章の実験結果から $n=1$ (pH11.0 ~ 11.5) を適応したが、第4章の実験での測定値と一致する n 値は 0.3 ~ 0.5 であった。従って、 n 値は個々のプラントにより決定することが必要になると考えられ、さらに研究が必要な値である。

6.4.2 シリカ存在下のボイラ水質の変化

シリカ存在下のボイラ水質の変化は、従来の化学反応モデルを使用して差し支えない。しかし、シリカの含有量によっては給水中に含まれるマグネシウムの影響が現れてくるので、特に高圧ボイラのように低 pH 処理をおこなう場合では、りん酸イオンの消費は従来の化学反応モデルの予測値以上に増加するはずである。

6.5 結言

外航船舶に設置されるボイラの給水には造水器の蒸化水が採用され、蒸化水の成分は図 6.2 に示すように、シリカを除けば造水器の海水とほとんど比例関係にあり、カルシウムよりマグネシウムが大分多く含まれる。シリカは海水中ではほとんどないに等しいが、蒸化水中ではカルシウムやマグネシウムと同じレベルの値となる⁽³⁾。従って、船用ボイラプラントの水質管理では海水成分、特にマグネシウムの処理が重要であるとともに、シリカの影響も考慮しなければならない。

前章までの研究において、造水器を用いたボイラの水質管理において、今まで使用適用されてきたスケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応モデルでは説明し得ない現象のあらわることが明らかになった。これにより、本章では、新しくその化学反応モデルを推定し、pH、りん酸イオン濃度、電気伝導率の理論値を求め、混入海水をシミュレートした実験のデータを

利用し、その妥当性を立証した。これにより、船用ボイラの水質の変化がより鮮明になるとともに、混入海水による水質の変化のおおよそは理論的に把握できることになった。

次章からは、これまでに明らかにしてきた船用独自の水質管理の研究内容を基に、主ボイラ及びそのプラントの水質を理論解析することで、船用タービンプラントの現状を明らかにし、今後の主ボイラ水質管理の自動化推進と信頼性・安全性の維持向上に貢献する。

参考文献

- (1) 伊丹良治・梅田雅義・北村為博・西川 榮一：「海水混入によるボイラ水質の変化」、日本船舶機関学会誌、Vol.28、No6、pp356-365、(1993)。
- (2) 伊丹良治・西川 榮一・梅田雅義・金子一郎：「混入海水によるボイラ水質の変化(2)」、日本船舶機関学会誌、Vol.30、No5、pp405-411、(1995)。
- (3) 伊丹良治・西川 榮一・鎌田達佳・森田駿樹・福田勝哉・梅田雅義：「船用低圧ボイラ水中における Mg 硬度の挙動」、日本船舶機関学会誌、Vol.33、No10、pp759-763、(1998)。
- (4) 栗田工業ハンドブック編集委員会編：「薬品ハンドブック」、p66、(1988)。
- (5) 日本ボイラ協会編：「ボイラの水質管理・基礎と実際」、p245、(1984)。
- (6) James W. McCoy, 「The Chemical Treatment of Boiler Water」, Edited by Chemical Publishing Co. New York, p245, (1984)。

第7章 船用主ボイラプラントの主ボイラ水質の解析

7.1 緒言

上記タービン船において、主ボイラ及びプラントの水質管理が極めて重要であることはいうまでもない。蒸気タービン船は、現在一部の VLCC を除き、LNG 船のみになっているため、特殊な契約形態から情報公開される部分が少なく、主ボイラプラントの水質管理の情報源も極めて少ない状況にある。船舶乗組員の形態が変化する中で、蒸気タービン船においても機器の自動制御化は急激に進行している。また、造水器や自動水質測定装置の進歩により、多少なりとも水質管理の自動化も進んでいるようである。また、以前の VLCC の主ボイラプラントや陸上のプラントに比べ、復水の回収率が非常に高くなり、完全な密閉給水システムに近づいている。

本章では、このような状況を考慮して船用独自の主ボイラ及びそのプラントの水質管理の現状を調査し、前章までに明らかにしてきた水質管理の研究内容を基に、主ボイラの水質の挙動について理論的に明らかにし、今後の主ボイラ水質管理の自動化推進と信頼性・安全性の維持向上に寄与する。

水質管理の自動化のためには水質制御に関する理論モデルが必要である。その基礎研究として、本研究は主ボイラの水質に影響を与える主な因子として、続く①外部から混入する不純物②清缶剤(清浄剤)③ブローの3つに注目し、実船の水質管理状況と水質データの例に基づいて、特に pH とりん酸イオンの変化について理論的に検討し、測定値と計算値と比較解析する。

7.2 最近の船用主ボイラプラントにおける給復水プラント

表 7.1 は、最近の船舶において、ボイラ開放点検(出渠)後 20 日程度経過した時点における主機出力 73%MCR の定常運転状態時の船用蒸気主ボイラプラント水質管理のデータである。3 日に 1 度ボイラ水のサーフェスブローを行い、その後清缶剤であるモル比 $(\text{Na}/\text{PO}_4)2.8$ のりん酸ナトリウムを投入している。図 7.1 は、この船用主ボイラプラントの給復水の系統図で、図中に記す状態値、流量 Q ・温度 T の関係は表 7.2 に記される。表 7.2 の流量 Q は、海上試運転 100%、90%、80%、70%MCR のデータを参考にして 73%MCR の値を推定したもので、温度 T は表 7.1 の 9 日目(73%MCR)のプラントの実測値である。なお、タービン蒸発量は定格時に対する蒸気消費率の割合を Flugel による図⁽¹⁾から 1.02 として算出し

表 7.1 エンジニアによる主ボイラプラントの水質管理の例

期 日	No1 BOILER					No2 BOILER					FEED WATER			BLOW OFF ton	No1 Boiler	No.2 Boiler	FW
	pH	EC mS/m	Cl ppm	SiO ₂ ppm	PO ₄ ppm	pH	EC	Cl	SiO ₂	PO ₄	pH	EC	N ₂ H ₄ ppm		Na ₂ H ₂ PO ₄ (g)		N ₂ H ₄ mg/h
1														8	40	40	1086
2	9.80	3.7	1.5		7.9	10.0	5.3	2.5		12.19	8.9	0.02	0.022				737
3																	737
4														13	50	40	737
5	9.74	3.6	1		8.29	9.97	4.6	2		12.33	8.8	0.01	0.011				1280
6																	1280
7														10	40	40	1280
8																	1280
9	9.83	3.6	1	1<	8.76	9.87	3.8	1	1<	9.81	8.81	0.01	0.018				1280
(9)	NH ₄ ⁺ 0.1ppm> N ₂ H ₄ 0.01ppm		1.72	0.55	7	NH ₄ ⁺ 0.1> N ₂ H ₄ 0.01		1.33	0.51	8	NH ₄ ⁺ 0.3 N ₂ H ₄ 0.02			→9日目のサンプルの 水質処理メーカーによる分析値			
10														11.5	40	40	776

(pH, EC は自動分析器測定値)

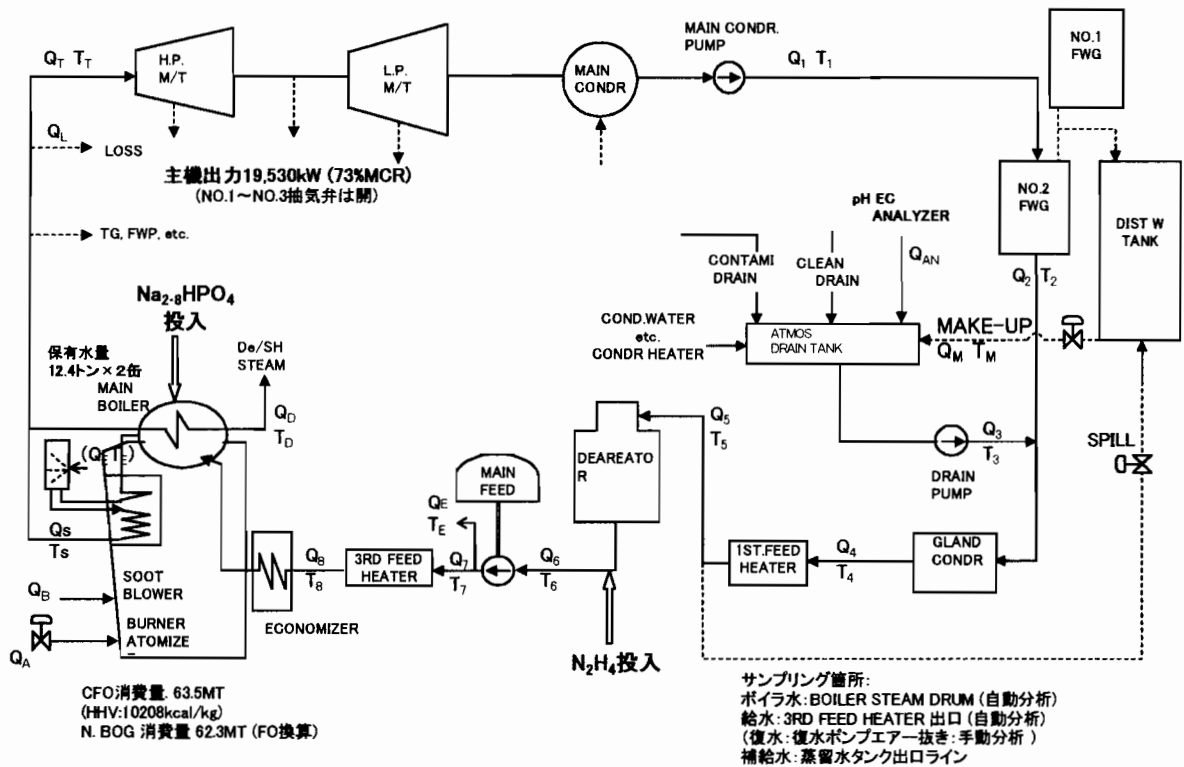


図 7.1 船用主ボイラプラントにおける給復水プラントの一例

表 7.2 73%MCR における流量と温度

	FLOW(kg/hr.)					TEMP(°C)	
	100% MCR	90% MCR	80% MCR	70% MCR	73% MCR		
Q1	80,760	72,920	65860	58,930	60,100	T1	39.3
Q2	78,760	70,920	63850	56,930	58,100	T2	55
QAN	36	36	36	36	36		25
Q3	19,240	17,510	15870	14,220	14,700	T3	68.5
Q4	98,000	88,420	79720	71,150	72,800	T4	61
Q5	98,000	88,420	79720	71,150	72,800	T5	94.3
Q6	105,780	95,750	86310	76,980	78,900	T6	129.8
QE	10,760	5,610	4,390	3,270	3,470	TE	132
Q7	95,020	90,140	81930	73710	75,400	T7	132
Q8	95,020	90,140	81930	73710	75,400	T8	138.5
QS	105,550	95,540	86,120	76,800	79,600	TS	525
QD	600	710	740	670	(600-740)	TD	300
QT	94,550	85,030	75,840	66,800	70,400	TT	520
QL	(1,060)	(960)	(860)	(770)			
QA	600	710	740	670			
QB	0	0	0	0	0		
QM					700	TM	60

注:73%MCRの温度は、実測値であるが、流量はQMを除き、海上試運転100%,90%,80%,70%MCRのデータを参考にして求めた値

ている。また、補給水の流量 $QM700\text{kg/h}$ はボイラブロー水量を差し引いた蒸留水タンクの平均減量($15\sim17\text{ton/day}=625\sim708\text{kg/h}$)から導いた値である。ボイラブロー水量の代表値として、ここでは表 7.1 の7日目のブロー水量 $10\text{ton}/3\text{day}=10\times1,000/3/24=140\text{kg/h}$ を採用する。(補給水量は漏洩損失 QL とバーナ用アシスト蒸気 QA の和になると考えられるが、海上試運転のデータでは、流量 QL は ASME 規格により蒸発量の 1% を記したもので、実測値ではない。また、このプラントがブリード運転を行っているために、デスーパヒータからの緩熱蒸気の消費量がバーナ用アシスト蒸気 QA の消費量として表されている。)

従って、73%MCR 運転時のプラントのドレン回収率は $99\%=(\text{蒸発流量}-\text{補給水流量})/\text{蒸発流量}=(Q_8-Q_M)/Q_8=((75,400-700)/75,400)=0.991$ 、主ボイラの3日間のブロー率は約 $0.2\%=\text{ブロー水流量}(2\text{ボイラ})/\text{給水流量}(2\text{ボイラ})=(140/75,400)=0.186$ と算出される。なお、主給水ポンプ後の流量 Q_7 がポンプ前の Q_6 から減少しているのは、ポンプ出口の給水をボイラの過熱低減器用 Q_E として利用しているためである。

7.3 給復水プラントに混入する不純物とボイラ水質に及ぼす影響

熱交換器漏洩による海水混入のようなトラブルは材質の変更(チタンの採用)により最近ほとんど見られなくなっている。従って、ボイラ水に混入するほとんどの不純物は補給水から

持ち込まれると考えてよい。補給水は造水器により作られた蒸化水(蒸留水)を一旦蒸留水タンクに貯水したもので図 7.1 に示されているようにアトモスドレンタンクに導かれる。補給水の成分はシリカを除いて海水の成分に比例することは、著者らの調査によりすでに明らかにされている⁽²⁾。また、最近のプラントには pH と EC(電気伝導率)測定用自動水質分析装置が装備され、その分析後の排水はアトモスドレンタンクかクリーンビルジタンクのどちらかに導かれている。図 7.1 のプラントではアトモスドレンタンクに回収されているので、pH センサーから排出される塩化物イオンも不純物として扱わなければならない。

7.3.1 補給水から混入する不純物

(1) 補給水の成分

表 7.3 補給水,給水,ボイラ水の溶解塩類濃度

イオン	標準海水のイオン濃度		補給水	給水	ボイラ水
	m mol/L	ppm	A ppb	B ppb	C ppb
Na ⁺	470	10,805	153	1.42	770
Mg ²⁺	53	1,288	18	0.17	90
Ca ²⁺	10	401	5	0.05	30
K ⁺	10	391	5	0.05	30
Cl ⁻	550	19,499	276	2.56	1,385
SO ₄ ³⁻	28	2,690	38	0.35	190
HCO ₃ ⁻	2	122	2	0.01	10
SiO ₂	0.1	3	100	0.93	500
Total	1123.1	35,199	500		

A: 造水器出口塩分濃度0.5ppm運転時の標準海水から求めた理論計算値(ppb)

B: 73%MCR時の復水回収率99%の理論計算値

C: 540倍濃縮時の理論計算値

注:シリカの値については、フラッシュタイプの造水器で0.1ppm以下の能力があるとされる。

補給水の成分は溶解塩類の量が微量であるため正確に把握できない。プレート式造水器の蒸化水塩分濃度のメーカー保証値は 1.5ppm とされ、実船では通常 0.5ppm 付近で運転している。そこで表 7.3 は、標準海水の成分が補給水(塩分濃度 0.5ppm の蒸化水)、給水(73%MCR のプラント)、ボイラ水(ブロー率 0.186%→濃縮倍数 540)に対して、シリカを除き比例して含有するとしたときの溶解塩類濃度の推定値である。従って、表 7.3 の溶解塩類濃度の推定値には、「標準海水のイオン濃度 ppm→(×500/35,199)→補給水 Appb→(×700/75,400)→給水 Bppb→(×540)→ボイラ水 Cppb」の関係がある。シリカについては過去の経験値よりフラッシュタイプ造水器の蒸化水で 0.1ppm 以下に出来るとされているので、その値

を採用している。なお、ブロー率と濃縮倍数は、「ボイラ水のイオン濃度管理値／給水のイオン濃度＝濃縮倍数＝100／ブロー率」の関係がある。実際にはボイラは間欠ブローされるが、ブロー前後の水質分析値が得られないために、表 7.3 では平均ブロー率から濃縮倍数を求めてボイラ水濃度としている。

(2) 自動水質分析装置から排出される塩化物イオンの影響

(2.1) 自動水質分析装置(pH, EC)からの排水量

主ボイラプラントにおける自動水質分析は pH と EC について行なわれ、一般に水質測定対象は No.1 ボイラ水、No.2 ボイラ水、給水とされ、プラントによっては復水も自動分析されている。

pH、EC センサーは流動電位による測定誤差を考慮して、各流速を約 100mL/min (6L/h)に調整している。従って自動水質測定を3箇所でおこなう場合、分析に使用されるトータルの水量は 36L/h(0.864ton/day)となる。

(2.2) ガラス電極式 pH センサーから排出される塩化物イオン

調査した船舶での No.1 ボイラ、No.2 ボイラ、給水の pH センサーを通過する水の流速は各 100mL/min に設定され、1つの pH センサーで消費される KCl 飽和溶液は 3.3mL/month (4.58×10^{-3} mL/h)である。この状況での3箇所の pH センサーから排出されるトータル塩化物イオン量を式(7.1)に、また pH、EC の自動分析後の排水の塩化物イオン濃度を式(7.2)に示す。なお、KCl 溶液飽和濃度は 28.6%wt、比重 1.98g/cm³、KCl 分子量 74.55、Cl 分子量 35.45 としている。

$$\begin{aligned} \text{トータル塩化物イオン量} &= (4.58 \times 10^{-3} \times 1.98 \times 0.286) \times 3 \times (35.45 / 74.55) \times 1000 \\ &= 3.70 \text{ mg/h} \end{aligned} \quad (7.1)$$

$$\text{塩化物イオン濃度} = 3.70 / 36 = 0.103 \text{ ppm} \quad (7.2)$$

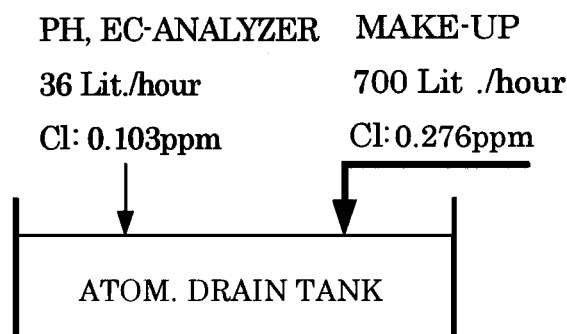


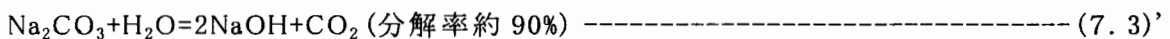
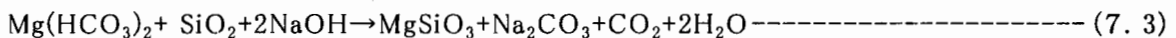
図 7.2 プラントへの塩化物イオン混入状況

自動水質分析装置の排水がアトモスドレンタンクに回収される場合の、プラントへの塩化物イオン混入状況を図 7.2 に示す。

このプラントでは pH センサーからの塩化物イオンは全塩化物イオン混入量の約 2% 「 $\{36 \times 0.103 / (36 \times 0.103 + 700 \times 0.276)\} \times 100$ 」程度にすぎない。

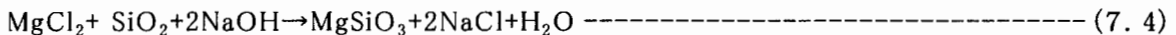
7.3.2 補給水中の不純物によるりん酸イオンと水酸化物イオンの減少量の推定

ボイラ水中での補給水の硬度成分と清缶剤との化学反応は、補給水中の溶解塩類が微量であるため正確に把握できない。このため、著者らの研究成果⁽³⁾⁽⁴⁾や従来からの反応モデル「溶解度積の関係から Mg 硬度はりん酸イオンとは反応せず水酸化イオンとのみ反応する」⁽⁵⁾を参考にして化学反応モデルを推定し、表 7.3 のボイラ水の硬度成分により消費するりん酸イオンと水酸化物イオンの理論的減少量を以下のように求める。(分子量は S:32g, Ca:40.1g, Mg:24.3g, Na:23g, C:12g, Si:28.1, O:16g, Cl:35.5, K:39.1g, PO₄:95g, HCO₃=61g, SiO₂=60.1g, SO₄:96g, Na₂CO₃=106g とする)

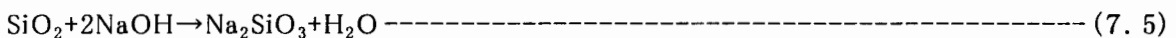


$$\text{HCO}_3 = 0.010 \text{ppm} \rightarrow \text{Mg} = 0.002 \text{ppm} \rightarrow \text{SiO}_2 = 0.005 \text{ppm} \rightarrow \text{従って OH} = -0.003 \text{ppm}$$

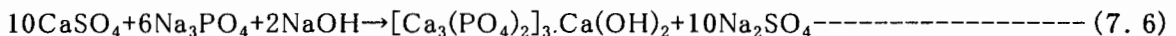
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.017 \text{ppm} \rightarrow \text{NaOH} = 0.013 \text{ppm} \rightarrow \text{従って OH} = +0.006 \text{ppm}$$



$$\text{Mg} = (0.090 - 0.002) = 0.088 \text{ppm} \rightarrow \text{SiO}_2 = 0.218 \text{ppm} \rightarrow \text{従って OH} = -0.123 \text{ppm}$$



$$\text{SiO}_2 = (0.500 - 0.005 - 0.218) = 0.277 \text{ppm} \rightarrow \text{従って OH} = -0.157 \text{ppm}$$



$$\text{Ca} = 0.03 \text{ppm} (\rightarrow \text{SO}_4 = 0.07 \text{ppm}) \rightarrow \text{従って OH} = -0.003 \text{ppm}, \text{PO}_4 = -0.043 \text{ppm}$$

よって、プラントドレン回収率 0.99 の 540 倍濃縮のボイラ水において、補給水から持ち込まれる硬度成分によるりん酸イオンと水酸化物イオンの減少量は以下のように推定される。

$$\text{OH} = 0.003 - 0.006 + 0.123 + 0.157 + 0.003 = 0.280 \text{ppm} (1.65 \times 10^{-5} \text{ mol/l}) \text{-----} (7.7)$$

$$\text{PO}_4 = 0.043 \text{ppm} (4.49 \times 10^{-7} \text{ mol/l}) \text{-----} (7.8)$$

7.4 清缶剤とブローによるボイラ水質の変化

7. 4. 1 清缶剤から発生するりん酸イオンと水酸化物イオン

実船データ表 7.1 の2日目の No.1 ボイラりん酸イオン濃度(7.9ppm)と No.2 ボイラりん酸イオン濃度(12.19ppm)を対象に、採用されている清缶剤 $\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ により発生する pH を求めるために、りん酸イオン化学反応式の第二解離までを考慮した理論計算式を作成して推定する⁽⁶⁾。

(1) $\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ の Na_3PO_4 と Na_2HPO_4 についての分配比

$\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ の分配比、モル濃度 $[\text{Na}_3\text{PO}_4]:[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=X:Y$ とする。

Na_3PO_4 の $[\text{Na}] / [\text{PO}_4]=3$ 、 Na_2HPO_4 の $[\text{Na}]/[\text{PO}_4]=2$ 、であるので、次の連立方程式から分配比を求める。

$$3X+2Y=2.8 \text{ ----- (7. 9)}$$

$$X+Y=1 \text{ ----- (7. 10)}$$

従って、 $X=0.8$ 、 $Y=0.2 \rightarrow [\text{Na}_3\text{PO}_4]:[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=4:1$

(2) No1 ボイラ水 PO_4 濃度 7.9ppm の $\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ から発生する水酸化物イオン濃度と pH

(2.1) PO_4 濃度 7.9ppm の $[\text{Na}_3\text{PO}_4]$ と $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ モル濃度

$[\text{Na}_3\text{PO}_4]:[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=0.8:0.2$ 、 PO_4 の分子量 95g とする。

$$[\text{Na}_3\text{PO}_4]=(7.9 \times 10^{-3} \times 0.8) / 95 = 6.65 \times 10^{-5} \text{ ----- (7.11)}$$

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=(6.65 \times 10^{-5}) / 4 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ ----- (7.12)}$$

(2.2) Na_3PO_4 と Na_2HPO_4 から発生する水酸化物イオンモル濃度

* Na_3PO_4 から発生する水酸化物イオンモル濃度 $[\text{OH}^-]_1$ を求める

$$K_b=K_w/K_3=(1 \times 10^{-14}) / (3.98 \times 10^{-13})=2.51 \times 10^{-2} \text{ ----- (7.13)}$$

(K_b : Na_3PO_4 の解離定数, K_w : 水のイオン積 1×10^{-14} , K_3 : HPO_4 の解離定数 3.98×10^{-13})

$$[\text{OH}^-]_1=((K_b)^2+4 \cdot K_b \cdot [\text{Na}_3\text{PO}_4])^{1/2}-K_b) / 2$$

$$=((2.51 \times 10^{-2})^2+4 \times 2.51 \times 10^{-2} \times 6.65 \times 10^{-5})^{1/2}-2.51 \times 10^{-2}) / 2$$

$$=6.63 \times 10^{-5} \text{ ----- (7.14)}$$

* Na_2HPO_4 から発生する水酸化物イオンモル濃度 $[\text{OH}^-]_2$ を求める

(K_2 : H_2PO_4 の解離定数 6.31×10^{-8} , K_3 : HPO_4 の解離定数, K_w : 水のイオン積)

$$[\text{H}^+]=((K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{Na}_2\text{HPO}_4]+ K_2 \cdot K_w) / (K_2+[\text{Na}_2\text{HPO}_4]))^{1/2}$$

$$=((6.31 \times 10^{-8} \times 3.98 \times 10^{-13} \times 1.66 \times 10^{-5} + 6.31 \times 10^{-8} \times 1 \times 10^{-14}) / (6.31 \times 10^{-8} + 1.66 \times 10^{-5}))^{1/2} = 6.16 \times 10^{-9} \text{-----} (7.15)$$

$$[\text{OH}^-]_2 = (1 \times 10^{-14}) / (6.16 \times 10^{-9}) = 1.62 \times 10^{-6} \text{-----} (7.16)$$

*PO₄ 濃度 7.9ppm の Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ から発生する水酸化物イオン濃度と pH

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 = 6.63 \times 10^{-5} + 1.62 \times 10^{-6} = 6.79 \times 10^{-5} \text{-----} (7.17)$$

$$\text{pH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 9.83 \text{-----} (7.18)$$

(3) No2 ボイラ水 PO₄ 濃度 12.19ppm の Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ から発生する水酸化物イオン濃度と pH

理論計算の方法は No1 ボイラ水と同じなので、ここでは各式の計算結果のみ記す。

[OH⁻] : PO₄ 濃度 12.19ppm の Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ から発生する水酸化物イオンモル濃度

[OH⁻]₁ : Na₃PO₄ から発生する水酸化物イオンモル濃度

[OH⁻]₂ : Na₂HPO₄ から発生する水酸化物イオンモル濃度

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 = 1.02 \times 10^{-4} + 2.02 \times 10^{-6} = 1.04 \times 10^{-4} \text{-----} (7.19)$$

$$\text{pH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 10.02 \text{-----} (7.20)$$

(4) pH の理論計算値と実測値

りん酸イオン化学反応式の第二解離までを配慮した理論計算式によれば、2.8 りん酸ナトリウムのりん酸イオン濃度 7.90ppm (No.1 ボイラ実船データ表1の2日目)と 12.19ppm (No.2 ボイラ)から生じる pH は 9.83 と 10.02 である。そして、当日の No.1 ボイラと No.2 ボイラの pH の実測値は 9.80 と 10.00 である。pH の清缶剤の計算値(9.83, 10.02)と実測値(9.80, 10.00)との差が、清缶剤注入後の硬度成分により消費するりん酸イオンと水酸化物イオンの消費率の違いにより生じると考えれば、計算値と測定値の信頼性は高いといえる。このことは、ボイラ水の pH が分かれば理論式からりん酸イオン濃度が推定できることと同時に、現在の自動分析技術で pH が正確に捕らえられることを意味している。なお一般に測定値は 5%を許容誤差としている。

実船データに基づいて、表 7.4 は清缶剤と補給水中の硬度成分によるりん酸イオンと pH の消費量を示すとともに、ブロー前である4日目と7日目の pH とりん酸イオン濃度を2日目と5日目の実測値を基に推定する。このように、現状の水質管理のプロセス(平均ブロー率≒0.2%)を維持するならば、補給水から持ち込まれる硬度成分によるりん酸イオンと水酸化物イオンの減少量は表 7.4 に示されるように清缶剤から発生するイオン量に比べ少ないので、ボイラ水質に対する影響は少ない。

表 7.4 清缶剤と補給水中の硬度成分によるりん酸イオンとpH の変化量

		No.1 ボイラ			No.2 ボイラ		
		PO ₄ ppm	pH	OH ⁻ mol/l	PO ₄ ppm	pH	OH ⁻ mol/l
A	2 日目の実測値	7.90	9.80	6.31×10^{-5}	12.19	10.00	1.00×10^{-4}
	Na ₂ sH _{0.2} PO ₄ による値	PO ₄ 7.90ppm → OH ⁻ [6.79×10^{-5}] → pH9.83			PO ₄ 12.19ppm → OH ⁻ [1.04×10^{-4}] → pH 10.02		
B	硬度成分による消費 (平均 フロー率 0.2%)	0.043		1.65×10^{-5}	0.043		1.65×10^{-5}
	4 日目の推定値 (A-B)	7.86	9.67	4.66×10^{-5}	12.15	9.92	8.35×10^{-5}
C	5 日目の実測値	8.29	9.74	5.50×10^{-5}	12.33	9.97	9.33×10^{-5}
	Na ₂ sH _{0.2} PO ₄ による値	PO ₄ 8.29ppm → OH ⁻ [6.79×10^{-5}] → pH9.85			PO ₄ 12.33ppm → OH ⁻ [1.06×10^{-4}] → pH 10.03		
D	硬度成分による消費 (平均 フロー率 0.2%)	0.043		1.65×10^{-5}	0.043		1.65×10^{-5}
	7 日目の推定値 (C-D)	8.25	9.59	3.85×10^{-5}	12.29	9.89	7.68×10^{-5}

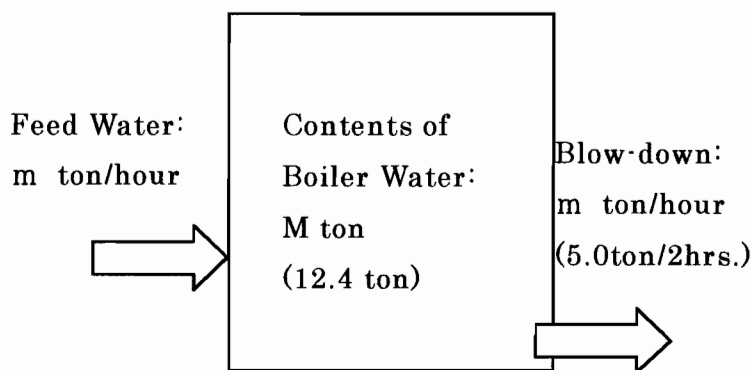


図 7.3 ブローの概略図

7. 4. 2 ブローによるボイラ水質の経時変化

現在の船用主ボイラプラントでは、ドレン回収率が高く、しかもブロー率が小さいことにより、間欠ブロー施行中にボイラ水質に影響を及ぼす因子についての影響力は非常に小さいことが分かった。この理由により、ボイラ水のブローによるボイラ水質(りん酸イオンまたは水酸化物イオン)の経時変化⁽⁷⁾については、ボイラ水位が一定で給水および発生蒸気中にボイラ水

質に影響を及ぼす因子が存在しないとして、理論式(7.22)を作成することとする。なお、図7.3に7日目のブローの概略を、式(7.23)はその計算式、式(7.24)は4日目の計算式を示す。

ボイラの容量:M, 初期の水質の濃度:u(0), 時点tの水質の濃度:u(t), ブローの流量:m, とすれば、

$$u(t + \Delta t) = (M \times u(t) - m \times u(t) \times \Delta t) / M \quad (7.21)$$

$$u(t + \Delta t) - u(t) = - (m \times u(t) \times \Delta t / M)$$

$$\Delta u / \Delta t = - (m / M) \times u(t)$$

$$u(0) = u_0$$

$$u(t) = u_0 \times \exp(-m/M) \quad (7.22)$$

$$\begin{aligned} u(t)_7 &= u_0 \times \exp(-5.0/12.4) \\ &= 0.67 \times u_0 \end{aligned} \quad (7.23)$$

$$u(t)_4 = 0.59 \times u_0 \quad (7.24)$$

7.5 主ボイラの水質管理の測定値と理論計算値の比較検証

図7.4は表1のNo1ボイラの水質管理データ中で、ブローの1サイクルである2日目から3日間の水質管理手順に沿って、ボイラ水質に影響を与える主な因子「外部から混入する不純物、清缶剤、脱酸素剤、ブロー」について図解したものである。表7.5は図7.4に示した一連の手順に従って、No1ボイラ水質(りん酸イオンと水酸化物イオン)の理論計算値の推移を解析したものである。また、表6は表1の主ボイラプラント水質管理のデータに沿って、表5の解析手法により理論計算値を求め、測定値と理論計算値を比較検証したものである。

現在の主ボイラプラントの測定個所ではデータが不十分なために正確な検証が出来たとはいえない。しかし、表7.6によれば、特にりん酸イオン濃度の船内測定値と理論計算値の差が大きく、薬品メーカーによるアスコルビン酸還元測定法による測定値と理論計算値とは非常に近い値が確認された。これは船内で採用されている分光光度計による測定ではりん酸イオン濃度を正確に測定することが非常に難しいことを意味しており、逆にpHからりん酸イオン濃度を予測の方が正確な値が得られている。pH計については流通型自動分析計の測定値の方がポータブル分析計より正確な値が測定されている。これらの傾向はこのデータに関わらず他の船舶のデータでも同じ傾向が見られており、流通型自動分析pH計の信頼性を今以上に向上させることが、りん酸イオン濃度を予測するばかりか、今後の船用主ボイラプラントの自動化にとって重要である。

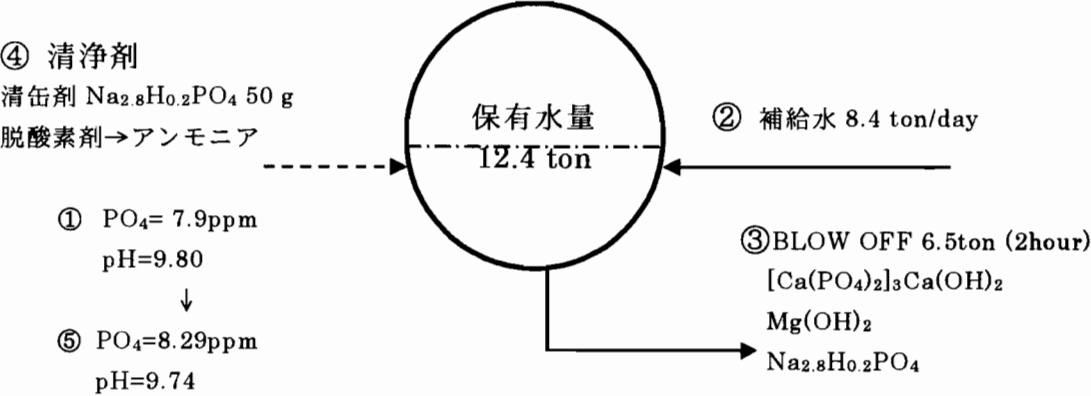


図 7.4 No.1 ボイラの水質変化 (3日間)

表 7.5 水質管理による No.1 ボイラ水質の理論的推移

	No.1 ボイラ			備考
	PO_4 ppm	pH	OH^- mol/l	
① 2 日目の実測値	7.90	9.80	6.31×10^{-5}	
硬度成分による消費 (平均ブロー率 0.2%)	0.043		1.67×10^{-5}	式(7.7)式(7.8)で記した不純物混入によるりん酸イオンと水酸化物イオンの消費量による。(表 7.4 を参照のこと)
② 4 日目ブロー前の計算値	7.86	9.67	4.64×10^{-5}	
③ ブロー後の計算値	4.64	9.44	2.74×10^{-5}	式(7.24)より求める。
清缶剤 50g 添加による	2.40		2.02×10^{-5}	清缶剤注入によるりん酸イオンの供給量 ($\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ 分子量を 159.6g とする) $50 \times (95.0 / 159.6) = 29.76(\text{g})$ $29.76 / 12.4 = 2.40 (\text{ppm})$
(清缶剤 40g 添加による)	(1.92)		(1.78×10^{-5})	
④ 清缶剤添加後の値	7.04	9.68	4.76×10^{-5}	
ヒドラジン (アンモニウムイオンとヒドラジウムイオン)による水酸化物イオンの増加量の補正			4.45×10^{-6}	表 7.1 の 9 日目の分析値により給水中に注入する脱酸素剤 (ヒドラジン) から発生する OH^- イオンを推定。補正値の計算は次章の表 8.3 に記す。
⑤ 5 日目の計算値	7.04	9.72	5.21×10^{-5}	

表 7.6 主ボイラの水質管理の測定値と理論計算値の比較

	No1 BOILER				No2 BOILER			
	pH		PO ₄ ppm		pH		PO ₄ ppm	
期日	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値
2 日目	9.80 (9.65)		7.9		10.0 (9.82)		12.19	
5 日目	9.74 (9.45)	9.72	8.29	7.04	9.97 (9.66)	9.87	12.33	9.57
9 日目	9.83 (9.79)	9.66	8.76	6.61	9.87 (9.86)	9.78	9.81	8.30
	アスコルビン酸還元測定法 PO ₄ 濃度 7 ppm				アスコルビン酸還元測定法 PO ₄ 濃度 8 ppm			

* 清缶剤 Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ の PO₄6.61ppm から生じる理論計算値→pH9.76

* 清缶剤 Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ の PO₄8.30ppm から生じる理論計算値→pH9.85

* pH の () 内の数値は、ポータブル pH 計による

7.6 結言

本章では、船用主ボイラプラント水質管理とその自動化に関する基礎研究として、最近の主ボイラプラント水質管理の現状を調査し、実船のデータ例から不純物の混入と水質管理による主ボイラ水質(りん酸イオンと水酸化物イオン)の変化について理論解析した。

ドレン回収率 99%、主ボイラの平均ブロー率約 0.2%、補給水の塩分濃度 0.5ppm(シリカ含有量を 0.1ppm として、残りの 0.4ppm は標準海水の成分に比例すると仮定)における船用主ボイラプラントの水質管理の概略を以下に記す。

1. 自動水質分析装置の排水がアトモスドレンタンクに回収される場合、pH センサーからの塩化物イオンは全塩化物イオン混入量の約 2% 程度の影響を及ぼす。
2. 補給水から持ち込まれる不純物の硬度成分およびシリカにより、ボイラ水中の水酸化物イオン 0.284ppm (1.67×10^{-5} mol/L)、りん酸イオン 0.043ppm (4.49×10^{-7} mol/L) 程度を減少させる。
3. 清缶剤 Na_{2.8}H_{0.2}PO₄ により発生する水酸化物イオンは、りん酸イオン濃度から化学反応式の第二解離までを考慮した理論計算式から推定できる。
4. りん酸イオンおよび水酸化物イオンの増減量は清缶剤の注入およびボイラ水ブローによるところが大きく、海水の混入などのトラブルが発生しない限り、補給水から持ち込まれる不純物の影響は少ない。特にりん酸イオンの消費量は清缶剤の投入量と比べ非常に微量である。
5. 正確なりん酸イオン濃度の船内測定は非常に難しく、流通型 pH 自動分析計からりん酸イオン濃度を予測する方が正確な値が得られる。

この研究から、船用ボイラの水質管理の自動化を進める上で重要なことは、水質を正確に把握するためにボイラ水ブローの状態を知ることのできるシステム作り、および流通型自動分析 pH 計の信頼性を今以上に向上させることが必要であることが分かった。陸用ボイラプラントでは水質管理の完全自動化が連続ブローの採用により実現されている。船舶ではボイラ水を直接に船外排出することは安全面上で考えられないので、水質管理の自動化、特にボイラ水の自動ブローについては、船内でボイラ水を再利用するなどの新しいアイデアが要求される。同時に自動化について、船用主ボイラプラントの水質管理の現状をできるだけ正確に把握することが必要で、引き続きこの実船データを基に、ヒドラジンの挙動について理論解析を行う。なお、化学反応モデル式(7.3)～式(7.6)の中で、反応生成物質であるヒドロキシアパタイト以外は分散あるいは水溶性物質であるので、スラッジ生成割合は極めて低い。そのため、スラッジ排出目的で施行されるボトムブローは極めて低い頻度で施行しても問題ないと考えられる。

次章では、本章の実船データと解析内容を使用し、給復水を含めた船用主ボイラプラント全体の水質管理について解析を行い、主ボイラの許容濃縮倍数の決定要因について考察する。

(補足)

本章では、表 7.3 に示すように補給水量(Appb)の塩分濃度 0.5ppm として、その成分内容はシリカ SiO_2 含有量を 0.1ppm、他の成分は標準海水のイオン濃度に比例するとした。しかし、実際の補給水(造水器の蒸化水)中のスケール成分の関係は、一般的に $\text{Mg} > \text{Ca} \approx \text{SiO}$ の関係⁽⁴⁾がある。この環境下では前章で記したように、ボイラ水中で Mg^{2+} は、全てが OH^- と反応するのではなく、 PO_4^{3-} とも反応する⁽⁴⁾。もし、表 7.3 中のボイラ水(Cppb)の SiO_2 濃度を $500 \rightarrow 15\text{ppb}$ ($\text{Mg}90\text{ppb}$, $\text{Ca}30\text{ppb}$ は同値)と実際に近い値にした場合、従来の反応式では適応できないので、著者らが提案した式⁽⁴⁾を使用する。この場合、補給水から持ち込まれる硬度成分により $\text{OH}^-0.04\text{ppm}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}0.21\text{ppm}$ の減少になる(但し、式中の n 値はプラントにより求めなければならないが、上限値と考えて $n=2.5$ を採用)。これにより、表 7.6 の 9 日目の計算値は、No.1BOILER の $\text{pH} : 9.66 \rightarrow 9.78$, $\text{PO}_4^{3-} : 6.61\text{ppm} \rightarrow 6.43\text{ppm}$ 、No.2BOILER の $\text{pH} : 9.78 \rightarrow 9.84$, $\text{PO}_4^{3-} : 8.30\text{ppm} \rightarrow 7.80\text{ppm}$ となる。

参考文献

- (1) 古川守・杉田英昭:「船用蒸気タービン上巻」、成山堂、p318、(1996).
- (2) 伊丹良治・西川榮一・鎌田達佳・森田駿樹・福田勝哉・梅田雅義:「船用低圧ボイラ水中における Mg 硬度の挙動」、日本船用機関学会誌、Vol.33、No10、p759、(1998).
- (3) 伊丹良治・西川榮一・鎌田達佳・森田駿樹・福田勝哉・梅田雅義:「船用低圧ボイラ水中における Mg 硬度の挙動」、日本船用機関学会誌、Vol.33、No10、p762、(1998).
- (4) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義:「スケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応モデルの推定」、日本船用機関学会誌、Vol.34、No10、p667、(1999).
- (5) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「第3版薬品ハンドブック」、p67、(1995).
- (6) 藤永太一郎・関戸栄一訳、H・Freiser and Q・Fernando:「イオン平衡」、化学同人、p82、(1991).
- (7) 坂本惇:「ボイラ水処理計算・(その1)」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.178、p26、(1979).

第8章 船用主ボイラプラントの水質解析と許容濃縮管理基準

8.1 緒言

船用主ボイラプラントの水質を安全にかつ経済的に管理するために、またその自動化を進めるためには、まず水質管理基準に従って適正なボイラ水濃縮度を決定することが必要である。しかし、ボイラプラントのブロー率の設定については、いまだ明確な根拠はなく、水質管理基準値の範囲内で個々のプラントにおいて経験的に決定されている実状にある。最近のLNG 船用主ボイラプラントでは復水の回収率が高いためにブロー率は低く設定されているが、主ボイラのブロー水量の基準についても、VLCC 時代の主ボイラプラントにおける水質管理⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾が受け継がれて施行されているようである。前章⁽⁴⁾では、実船データに基づいた主ボイラ水質の pH、りん酸イオン濃度の変化を調べ、理論的に推定できることを明らかにした。本章では、それら⁽⁴⁾の成果を活用し、給復水を含めた船用主ボイラプラント全体の水質管理について解析を行う。

まず、主ボイラの濃縮管理基準の現状を調べ、ついで濃縮管理基準の対象項目である塩化物イオン、シリカ、EC (電気伝導率)とそれに関わる給水の pH、EC (脱酸素剤のプラントに及ぼす影響)について実船データを理論解析する。そして許容濃縮倍数を求め、その決定要因について考察する。またその過程で明らかにされる船用主ボイラプラントの水質の特徴について記す。

8.2 水質管理基準によるボイラ水の許容濃縮倍数について

8.2.1 船用主ボイラプラントの水質管理基準値

表 8.1 に代表的な各社が設定する船用主ボイラプラントの水質管理基準値を記す。これらの管理項目を管理基準値内に維持するためにボイラ水の濃縮度を管理する必要がある。ボイラ水の濃縮管理項目は一般に塩化物イオン、シリカ、EC とされる。安全サイドに立ち、表 8.1 の各基準値の中の最低値を水質管理基準の限界値とみると、それは Cl^- 10ppm, SiO_2 2ppm, EC 15mS/m である。これらの値の範囲内で、主ボイラの pH、りん酸イオン濃度および給水の pH、残留ヒドラジン濃度を管理しなければならない。

表 8.1 船用主ボイラプラントの水質管理基準値

	管理項目	JIS		栗田工業		船社A	船社B	船社C	ボイラメーカー
区分	ボイラの種類 補給水の種類	水管ボイラ イオン交換水		水管ボイラ 蒸化水		主ボイラ 蒸留水			主ボイラ 蒸留水
給水	pH	8.0～9.5		8.0～9.2		7.0～9.0	8.5～9.0	8.0～9.0	8.0～9.0
	硬度ppm as CaCO ₃	0		0		0			0
	油脂類 ppm	低く保つことが望ましい		なるべく0に保つ		0に近く保つ		低く保つ	低く保つ
	溶存酸素 ppm	≤0.007		≤0.007		≤0.01			≤0.028
	シリカ ppm	—		—		—	—	≤0.04	—
	銅 ppm	≤0.03		≤0.02		≤0.02	(≤0.03)	≤0.02	—
	鉄 ppm	≤0.05		≤0.03		≤0.03	(≤0.05)	≤0.05	—
	ヒドラジン ppm	≥0.01		≥0.01		≥0.01	0.01～ 0.03	0.01～ 0.04	≥0.01
	EC ms/m at25°C	—		—		—			—
ボイラ水	処理方式	Caustic	Low- pH	Caustic	Low- pH	Low- pH	Low- pH	Low- pH	Low- pH
	pH at 25°C	9.6～ 10.5	9.2～ 10.2	9.8～ 10.5	9.5～ 10.2	9.7～ 10.2	9.7～ 10.2	9.6～ 10.3	9.6～10.3
	Mアルカリ度	—	—	—	—	—	(≤50)	5～15	—
	Pアルカリ度 ppm as CaCO ₃	—	—	—	—	—	≤40	2～10	—
	全蒸発残留物 ppm	—	—	—	—	—	≤300	≤75	≤200
	EC ms/m at25°C	≤50	≤40	≤20	≤15	≤15	≤20	≤15	(≤40)
	Cl ⁻ ppm	≤50	≤50	≤10	≤10	≤10	≤20	≤10	≤20
	PO ₄ ³⁻ ppm	3～10	3～10	3～10	3～10	3～10	5～15	5～15	10～20
	SiO ₂ ppm	≤5	≤5	≤2	≤2	≤2	≤5	≤3	≤3

注: ()に調査年を示す。

JISB8223(1999)、栗田工業、船社A、船社B(2002)、船社C、ボイラメーカー(1997)

表 8.2 プラントに混入するイオンと電気伝導率

イオン	極限モル 伝導率 mS・ m ² mol ⁻¹	標準海水の イオン濃度		電気伝 導率 mS/m	補給水	給水	ボイラ 水
		m mol/L	ppm		A ppb	B ppb	C ppb
Na ⁺	5.011	470	10,805	2,355	153	1.42	770
Mg ²⁺	10.612	53	1,288	562	18	0.17	90
Ca ²⁺	11.9	10	401	119	5	0.05	30
K ⁺	7.35	10	391	74	5	0.05	30
Cl ⁻	7.635	550	19,499	4,199	276	2.56	1385
SO ₄ ³⁻	16	28	2,690	448	38	0.35	190
HCO ₃ ⁻	4.45	2	122	9	2	0.01	10
SiO ₂	0	0.1	3	0	100	0.93	500
Total		1123.1	35,199	7,766	500	4.86	

A: 造水器出口塩分濃度0.5ppm運転時の標準海水から求めた計算値

B: 73%MCR時の計算値(補給水700kg/h、給水75,400kg/h)

C: 540倍濃縮時の計算値

8.2.2 プラントに混入する不純物(溶解塩類)

表 8.2 は、前章⁽⁴⁾で記した標準海水イオン濃度から求めた補給水、給水、ボイラ水の推定イオン濃度と、そのプラントに混入するイオンの種類と EC の関係を記す。補給水、給水、ボイラ水のイオン濃度は、造水器出口の蒸化水(補給水)の塩分濃度を 0.5ppm とし、主機 73%MCR 運転状態におけるボイラブロー率約 0.2%(0.186; 540 倍濃縮)の値である。船用主ボイラプラントの補給水は造水器により作られた蒸化水が、一旦蒸留水タンクに貯水されて使用される。現用の造水器出口の塩分濃度計は蒸化水の EC を測定して標準海水のイオン濃度と EC の関係から温度換算した値を示している。従って塩分濃度 0.5ppm の補給水からプラントに混入する不純物によって発生する EC は $0.11\text{mS/m} [=7,766 \times 0.5 / 35,199]$ (at 25°C)、給水では EC は $0.001\text{mS/m} [=7,766 \times 0.00486 / 35,199]$ となる。ただしシリカはフラッシュタイプの造水器で 0.1ppm 以下の能力⁽⁵⁾があるとされるので、シリカの最高値である 100ppb を用いる。給水の Cl^- は 2.56ppb、 SiO_2 は 0.93ppb である。

8.2.3 水質管理基準値によるボイラ水の濃縮度

濃縮度の管理項目である塩化物イオン、シリカ、EC、それぞれの理論的な許容濃縮倍数については、一般には水質管理基準限界値と給水中の濃度から求めることができる。そして、その最小値からボイラのブロー率を設定することが可能である。表 8.1 と表 8.2 から、塩化物イオンから求めた許容濃縮倍数は約 $3,300 [= (\text{水質管理基準限界値} - \text{ボイラ水濃縮初期値}) / \text{給水中の濃度} = (10 - 1.5) / 0.00256 \approx 3,300]$ 、シリカでは $1,600 [= (2 - 0.5) / 0.00093 \approx 1,600]$ である。なお塩化物イオン(0.00256)およびシリカ(0.00093)の給水中の濃度は表 8.2 の B 値を採用し、またボイラ水の濃縮初期値は、ブロー後の塩化物イオン濃度とシリカ濃度と考えられるが、正確な値が分からないので安全性を考慮し、表 8.3 の 9 日目の値(ブロー前の値)から、塩化物イオン 1.5ppm、シリカ 0.5ppm とした。

EC の許容濃縮倍数を求めるためには、ボイラ水中の EC の状態について知る必要があり、①清缶剤、②脱酸素剤、③不純物混入による EC の変化について理論的に解析することが要求される。また給復水の pH についても水質管理限界値が決まっており、その値はボイラ水の濃縮度により変化するので、脱酸素剤の主ボイラプラント水質(pH, EC)に及ぼす影響について調査することが要求される。EC 値は pH と同様に給水、ボイラ水について連続自動分析されており、その分析値も信頼性が高いのでプラントを自動化するために重要な要素である。以下章を変えて脱酸素剤の pH と EC に及ぼす影響について検討する。

8.3 脱酸素剤の水質に及ぼす影響

本章で使用する測定値のデータは、前章で記した船用タービンプラント(図 7.1)の水質管理のデータ(表 7.1)である。この9日目(5日目～9日目)73%MCR 運転状態の実船データおよび分析値を使用して脱酸素剤(ヒドラジン)注入による主ボイラプラント水質に及ぼす影響について理論解析を行う。解析のために必要なプラントの状態値は、①ヒドラジンの給水への添加濃度を式(8.1)に、②ブロー率を式(8.2)に、③ドレン回収率を式(8.3)に記す。なお前章表 7.5「水質処理による No.1 ボイラ水質の理論的推移」で採用したアンモニウムイオン、ヒドラジウムイオンによる水酸化物イオンの補正值の求め方についても言及する。

$$\begin{aligned} \text{ヒドラジンの添加濃度} &= \text{ヒドラジンの連続添加量} / \text{添加場所の給水流量} \\ &= 1,280 / 78,900 = 0.0162 \text{ ppm } \text{N}_2\text{H}_4 \text{ ----- (8.1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ブロー比率} &= \text{ブロー水流量(2ボイラ)} / \text{給水流量(2ボイラ)} \\ &= 140 / 75,400 = 0.00186 \text{ ----- (8.2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ドレン回収比率} &= (\text{蒸発流量} - \text{補給水流量}) / \text{蒸発流量} \\ &= (75,400 - 700) / 75,400 = 0.99 \text{ ----- (8.3)} \end{aligned}$$

上記式中の、ヒドラジンの連続添加量 1,280mg/h は前述した表 7.1 の5～9日目の値。ブロー水量はブローが3日毎に行われ、7日目のブロー量が 10ton であることに着目して 140kg/h「 $=10 \times 1,000 / 3 / 24$ 」とした。従って、これらの状態値は前章と同じにしている。

8.3.1 脱酸素剤から発生する水酸化物イオンの理論値と測定値

(1) ヒドラジン注入によるヒドラジウムイオン、アンモニウムイオンと水酸化物イオン

ヒドラジン「 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$ 」の熱分解は、200℃付近から始まり 350℃付近で完結するといわれている。従って、船用主ボイラプラントではボイラ水中で熱分解が始まると考えられる。給水中に連続添加するヒドラジン(0.0162ppm)はボイラ内で熱分解することにより一部がアンモニア「 $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 」に変わり、その熱分解率は 6MPa 級ボイラ飽和水温度 274℃で 50%程度⁽⁶⁾である。従って、ヒドラジンとアンモニアの濃度は、「 N_2H_4 濃度 $= 0.0162 \times 0.5$ 」0.0081ppm、「 NH_3 濃度 $= 0.0162 \times 0.5 \times 68 / 96$ 」0.0057ppm となり、さらにこのヒドラジンとアンモニアの一部は揮発して蒸気中に搬出され、プラントを循環する。6MPa のヒドラジンの気液分配比(蒸気中の濃度/ボイラ水中の濃度)は約 0.1⁽⁷⁾、アンモニアの気液分配比は約 4⁽⁸⁾とされている。(3N₂H₄ と 4NH₃ の分子量を 96g, 68g とする)

式(8.4)は密閉サイクルでボイラ水中の揮発性物質(アミン)が経時変化により平衡状態となったときの揮発性物質濃度を求める一般式⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾である。式(8.4)を用いボイラ水中のアミン

濃度(ここではヒドラジン・アンモニア濃度)を算出するために式(8.5)を作成する。

この式を用いてヒドラジン添加濃度から、解離したヒドラジンとアンモニア各々のボイラ水中の経時変化を推定し、ボイラ水および給復水中のヒドラジンとアンモニアの濃度を求める。

$$X=X_0 \cdot \exp(-M \cdot A \cdot t / H) + C / A \cdot \{1 - \exp(-M \cdot A \cdot t / H)\} \quad \text{----- (8.4)}$$

ここで、X: t 時間後のボイラ水中の揮発性物質濃度(ppm), X_0 : 初期のボイラ水中の揮発性物質濃度(ppm), M: 給水流量(ton/h), C: 給水中の揮発性物質濃度(ppm), H: 保有水量(ton), A: 係数 $[\alpha + b \cdot (1 - \alpha)]$, α : 気液分配比(ヒドラジン ≈ 0.1 , アンモニア ≈ 4), b: ブロー比率(0.00186)

式(8.4)の $t \rightarrow \infty$ として、73%MCR 運転状態のプラントの状態値「b: ブロー比率(0.00186), C_0 : 実際の揮発性物質ヒドラジンの連続添加濃度(解離したヒドラジンとアンモニアの添加量: N_2H_4 濃度 0.0081ppm, NH_3 濃度 0.0057ppm)、 γ : ドレン回収比率(0.99)」を使用した式(8.5)に変形する。

$$\begin{aligned} t \rightarrow \infty \text{として、} X &= C / A = C / \{\alpha + b \cdot (1 - \alpha)\} \\ C_0 &= C \cdot (1 - \gamma) \rightarrow C = C_0 / (1 - \gamma) \\ \text{従って、} X &= C_0 / \{(1 - \gamma) \cdot (\alpha + b \cdot (1 - \alpha))\} \quad \text{----- (8.5)} \end{aligned}$$

5日～9日(MCR73%)のヒドラジ添加濃度(解離したヒドラジンとアンモニア)によるボイラ水中のアミン濃度は式(8.5)から、式(8.6) 式(8.7)により求められる。蒸気中(復水中)のアミンの濃度は、ボイラ水中のアミンの濃度から気液分配比を用い、式(8.8) 式(8.9)により求められる。そして、給水のアミン濃度は、ドレン回収率 99%を考慮して式(8.10) 式(8.11) のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{ボイラ水中 } N_2H_4 \text{ 濃度} &= 0.0081 / \{(1 - 0.99) \times (0.1 + 0.00186 \times (1 - 0.1))\} \\ &= 0.0081 / (9.17 \times 10^{-4}) = 8.84 \text{ppm} \rightarrow [2.76 \times 10^{-4}] = [N_2H_4] \quad \text{-- (8.6)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ボイラ水中 } NH_3 \text{ 濃度} &= 0.0057 / \{(1 - 0.99) \times (4 + 0.00186 \times (1 - 4))\} \\ &= 0.0057 / 0.0399 = 0.143 \text{ppm} \rightarrow [8.39 \times 10^{-6}] = [NH_3] \quad \text{----- (8.7)} \end{aligned}$$

$$\text{蒸気中(復水中)} N_2H_4 \text{ 濃度} = 8.84 \times 0.1 = 0.884 \text{ppm} \rightarrow [2.76 \times 10^{-5}] = [N_2H_4] \quad \text{----- (8.8)}$$

$$\text{蒸気中(復水中)} NH_3 \text{ 濃度} = 0.143 \times 4 = 0.572 \text{ppm} \rightarrow [3.36 \times 10^{-5}] = [NH_3] \quad \text{----- (8.9)}$$

$$\text{給水中 } N_2H_4 \text{ 濃度} = 8.84 \times 0.1 \times 0.99 = 0.875 \text{ppm} \rightarrow [2.73 \times 10^{-5}] = [N_2H_4] \quad \text{----- (8.10)}$$

$$\text{給水中 } NH_3 \text{ 濃度} = 0.143 \times 4 \times 0.99 = 0.566 \text{ppm} \rightarrow [3.33 \times 10^{-5}] = [NH_3] \quad \text{----- (8.11)}$$

アミンから発生する水酸化物イオンモル濃度の一般式(8.12)を使用して、上記アミンの濃度から水酸化物イオン濃度を求めることができる。なお下記のヒドラジンとアンモニアの解離定数⁽¹¹⁾は、現在一般に薬品メーカーで使用される最も実測値に近いとされている値である。

$$Ca = ((Kb^2 + 4 \cdot Cb \cdot Kb)^{1/2} - Kb) / 2 \text{ ----- (8.12)}$$

《Ca:アミンから発生する水酸化物イオンモル濃度, Kb:アミン解離定数(ヒドラジン: 2.0×10^{-6} , アンモニア: 1.74×10^{-5}) Cb:アミンのモル濃度, N_2H_4 と NH_3 の分子量: 32g, 17g, $N_2H_5^+$ と NH_4^+ の分子量: 33g, 18g》

(2) 脱酸によるヒドラジンの挙動の推定

実際のプラントは密閉サイクルでないため、復水中のヒドラジンは溶存酸素や金属酸化物の還元作用により消費され则认为られる。実船での主ボイラプラントでは、金属酸化物還元などによる消費量の推定は困難なため、大部分の消費量は脱酸素作用によると考え、ここでは、給水中の溶存酸素含有量について検討する。実際のプラントには脱気器が装備され、メーカーによる脱気器の補償値は処理水量 107ton/h、貯水容量 30m³で 0.007ppm である。また、溶存酸素の持ち込まれる可能性があるドレン、復水、補給水などはほとんどが大気圧ドレンタンクに回収されるので、同タンクに溶存する酸素量に着目する。実船主ボイラプラント給復水プラント(前章図 7.1)におけるヒドラジンの挙動を①～⑥に推定する。

① 酸素の溶解度曲線から 60℃(大気圧ドレンタンク温度)での飽和溶存酸素量は約 4.7mgO₂/L

② 大気圧ドレンタンクから復水系に持込まれる溶存酸素濃度

$$O_2 = 4.7 \times 14,700 / 72,800 = 0.949 \text{ ppm}$$

(ドレンポンプ出口補給水流量 14,700kg/h: 図 7.1 の Q₃, 脱気器入口復水流量 72,800kg/h: 図 7.1 の Q₅)

③ 脱気器入口復水中の溶存酸素 = 0.949ppm - 0.0047ppm $\approx$ 0.944ppm $\leftrightarrow$ ヒドラジン濃度 = 0ppm (化学反応「 $N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$ 」は、130℃前後から徐々に始まるとされるので、実際の反応は脱気器内で行われると认为られる。)

④ 脱気器出口の溶存酸素濃度 = 0.007ppm

(脱気器の試運転データでは、大気圧給水温度 20℃(O₂=9.1ppm)の条件下で、流量 60ton/h～90ton/h の給水中の溶存酸素濃度を 6ppb にする能力を有する。)

⑤ 3段給水加熱器出口の N₂H₄ 濃度 = 0.0162 - 0.007 = 0.0092ppm

(0.0162ppm は式(1)から求めたヒドラジンの連続添加濃度。脱酸作用「 $N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$ 」により、給水がボイラ内に入る前にヒドラジンは 0.007ppm 消費する。)

⑥ 前述したに式(8.5)を使用して、ボイラ水中 N_2H_4 濃度を求める。ただし、式中の γ (ドレン回収比率) = 0 とする。脱気器出口に溶存酸素が存在するということは、ヒドラジンを含有するドレンの回収はされていないことを意味するためである。

ボイラ水中 N_2H_4 濃度 = $0.0092 \times 0.5 / (0.1 + 0.00186 \times (1 - 0.1)) = 0.045 \text{ ppm}$

復水中 N_2H_4 濃度 (復水ポンプ出口) = $0.045 \times 0.1 = 0.0045 \text{ ppm}$

従って、このプラント (図 7.1) におけるサンプリング箇所の N_2H_4 濃度は以下のように推定される。

* 給水中 (3段給水加熱器出口) の推定 N_2H_4 濃度 = $0.0092 \text{ ppm} \rightarrow [2.88 \times 10^{-7}] = [N_2H_4]$ ----- (8.13)

* ボイラ水中 N_2H_4 濃度 = $0.045 \text{ ppm} \rightarrow [1.41 \times 10^{-6}] = [N_2H_4]$ ----- (8.14)

* 復水中 N_2H_4 濃度 (復水ポンプ出口) = $0.0045 \text{ ppm} \rightarrow [1.41 \times 10^{-7}] = [N_2H_4]$ --- (8.15)

表 8.3 アミンから発生する $[OH^-]$ の計算値と測定値

	$[OH^-]$		(M/T) × 100
	水質メーカ測定値 (M)	計算値 (T)	
(A) ボイラ水中 N_2H_4	缶水 N_2H_4 0.01ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 3.13 \times 10^{-7}$ 式(12)より、 $[OH^-]_1 = 2.75 \times 10^{-7} \rightarrow$ pH7.44	N_2H_4 8.84ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 2.76 \times 10^{-4}$ 溶存酸素により消滅後、 N_2H_4 0.045ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 1.41 \times 10^{-6}$ 式(12)より、 $[OH^-]_5 = 9.54 \times 10^{-7} \rightarrow$ pH7.98	29%
(B) ボイラ水中 NH_3	缶水 NH_4^+ 0.1ppm > $\rightarrow$ 推測値: $0.3/4 = 0.075 \text{ ppm} \rightarrow$ $4.17 \times 10^{-6} = [OH^-]_2 \rightarrow$ pH8.62	NH_3 0.143ppm $\rightarrow [NH_3] = 8.39 \times 10^{-6}$ 式(12)より、 $[OH^-]_6 = 6.19 \times 10^{-6} \rightarrow$ pH8.79	推測 67%
(C) 給水中 N_2H_4	給水 N_2H_4 0.02ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 6.25 \times 10^{-7}$ 式(12)より、 $[OH^-]_3 = 5.00 \times 10^{-7} \rightarrow$ pH7.70	N_2H_4 0.875ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 2.73 \times 10^{-5}$ 溶存酸素により消滅後、 N_2H_4 0.0092ppm $\rightarrow [N_2H_4] = 2.88 \times 10^{-7}$ 式(12)より、 $[OH^-]_7 = 2.55 \times 10^{-7} \rightarrow$ pH7.41	196%
(D) 給水中 NH_3	給水 NH_4^+ 0.3ppm $\rightarrow [NH_4^+] = 1.67 \times 10^{-5} = [OH^-]_4$ $\rightarrow$ pH9.22	NH_3 0.566ppm $\rightarrow [NH_3] = 3.33 \times 10^{-5}$ 式(12)より、 $[OH^-]_8 = 1.69 \times 10^{-5} \rightarrow$ pH9.23	99%
ボイラ水 (A) + (B)	$[OH^-]_1 + [OH^-]_2$ $= 4.45 \times 10^{-6} \rightarrow$ pH8.65	$[OH^-]_5 + [OH^-]_6$ $= 7.14 \times 10^{-6} \rightarrow$ pH8.85	
給水 (C) + (D)	$[OH^-]_3 + [OH^-]_4$ $= 1.72 \times 10^{-5} \rightarrow$ pH9.24	$[OH^-]_7 + [OH^-]_8$ $= 1.72 \times 10^{-5} \rightarrow$ pH9.23	
給水の 船内測定値	流通型自動分析値 pH8.81 $\rightarrow [OH^-] = 6.46 \times 10^{-6}$ (ポータブル分析計 pH 8.87)		

* ボイラ水中 NH_3 測定値は給水中 NH_3 測定値と気液分配比から推測した値。

(3) 実船データの測定値と計算値の比較検証

表 8.3 は、上記の計算結果と実船データの測定値から求めた pH(水酸化物イオン濃度)とを比較したものである。表 8.3 の左欄(A)(B)(C)(D)の各アミン濃度の計算値は、式(8.6) 式(8.7) 式(8.9) 式(8.10)より求めた値で、それらの値から式(8.12)を使用して水酸化物イオン濃度を求め、pH を求めた。また、測定値は前章表 7.1 の9日目の実船データである水質処理メーカーによる分析値を採用し、各アミンのモル濃度から式(8.12)を使用して水酸化物イオンモル濃度、pH を求めた。表 8.3 から次のことがいえる。

- ① ボイラ水と給水中のヒドラジウムイオンから生じる水酸化物イオンの計算値と測定値には大きな差が生じた。これは、ヒドラジウムイオンの酸素による消費や金属酸化物による消費などを理論的に推定することが困難であることを意味している。
- ② 測定値における給水中のヒドラジウムイオンはアンモニウムイオンのモル濃度の 3%程度で、ボイラ水中のヒドラジウムイオンはアンモニウムイオンの 6%程度である。これは、ヒドラジン投入による水酸化物イオン濃度の増加量はアンモニウムイオンに依存するところが大きく、特に給水の pH はアンモニアにより上昇していることを意味している。表4の給水の測定値と計算値の pH が近い値を示したのも、給水中の水酸化物イオン濃度の計算値と測定値が非常に近い値を示しているからである。
- ③ ボイラ水のアンモニアから生じる水酸化物イオンの理論値と測定値の比率は、ボイラ水中アンモニウムイオンの微量分析ができなかったために正確に求めることができなかった。この比率を正確に求めることにより、主ボイラプラントにおけるアンモニアの挙動をかなり正確に把握することができると考えられる。従って、プラントの給復水中の pH について理論的に推定することが可能であろう。

給水の pH はプラント内の銅合金に対するアンモニアアタックなどを配慮して上限が定められ、表1に示すようにその上限値は JIS 規格 pH9.5、水処理メーカー pH9.2、船社・ボイラメーカー pH 9.0 と三者三様である。最近の主ボイラプラントでは復水器や熱交換器などのアンモニア濃度が高いところではチタンが採用され、銅材の使用箇所はほとんど無くなっているため、鋼材の防食の観点から、給復水の pH は上限で管理するほうがよい。式(8.5)では、X(ボイラ水中のアミン濃度)はb(ブロー比率)により影響され、式(8.12)では、Ca(アミンから発生する水酸化物イオンモル濃度)はCb(アミン濃度)により影響されている。従って、給水の pH はボイラ水のブロー率(濃縮度)により影響される。しかし、脱酸素剤(ヒドラジン)の添加量を調整すれば、アミン濃度が変わるのでボイラ水のブロー(濃縮度)による影響は回避できる。すなわち、給水の pH の上限値は、濃縮管理基準を決定する要因から除くことができる。

なお、表 8.3 の給水の船内自動測定値 pH8.81(水酸化物イオン濃度 6.46×10^{-6})と、メーカーによるアンモニウムイオン、ヒドラジウムイオンの測定から求められる pH9.24(水酸化物イオン濃度 1.72×10^{-5})の間にかかなりの差があるが、これは当日の pH 船内自動測定に問題が

あると思われる。その理由は次のようである。ポータブル分析値 pH8.87の方が溶存炭酸ガスなどの影響を受けやすいので、pH自動分析値がポータブル分析pH値より小さいということは考えにくい。また前章表7.1の実船データの2日目～4日目のヒドラジン投入量737mg/h(給水pH8.8～8.9)と5日目～9日目のヒドラジン投入量1,280mg/hを比較すれば、9日目の給水のpHが9.2程度(メーカ測定値)になってもおかしくない。

8.3.2 脱酸素剤から発生するECの推定値

表8.3よりアンモニウムイオン、ヒドラジウムイオンの測定値が最も信頼性が高いので、この値を使用してECの理論値を求める。ECは式(8.16)により求められる。

$$K=1000 \cdot N \cdot \lambda \text{ ----- (8.16)}$$

(K: 電気伝導率 mS/m(25℃), N: モル濃度 mol/l, λ : イオンの極限モル伝導率 mS $\cdot$ m²mol⁻¹(25℃))

(1) アンモニアから発生するEC_{1,2}

$$EC=1000 \times ([NH_4^+] \times NH_4^+ \text{極限モル伝導率} + [OH^-] \times OH^- \text{極限モル伝導率})$$

$[NH_4^+] = [OH^-]$ 。NH₄⁺極限モル伝導率 $\lambda_1=7.35$, OH⁻極限モル伝導率 $\lambda_2=19.86$ とする。

$$EC_{1,2}=1000 \cdot \{[NH_4^+] \cdot (\lambda_1 + \lambda_2)\} \text{ ----- (8.17)}$$

*ボイラ水中のアンモニアから発生するEC₁

$$[NH_4^+] = 4.17 \times 10^{-6} \text{ (推定値)}$$

$$EC_1 = 1000 \times \{4.17 \times 10^{-6} \times (7.35 + 19.86)\} = 0.113 \text{ mS/m}$$

*給水中のアンモニアから発生するEC₂

$$[NH_4^+] = 1.67 \times 10^{-5}$$

$$EC_2 = 1000 \times \{1.67 \times 10^{-5} \times (7.35 + 19.86)\} = 0.454 \text{ mS/m}$$

(2) ヒドラジンから発生するEC_{3,4}

$$EC=1000 \times ([N_2H_5^+] \times N_2H_5^+ \text{極限モル伝導率} + [OH^-] \times OH^- \text{極限モル伝導率})$$

$[N_2H_5^+] = [OH^-]$ 。N₂H₅⁺極限モル伝導率 $\lambda_3=2.57$, OH⁻極限モル伝導率 $\lambda_4=19.86$ とする。

$$EC_{3,4}=1000 \cdot \{[N_2H_5^+] \cdot (\lambda_3 + \lambda_4)\} \text{ ----- (8.18)}$$

*ボイラ水中のヒドラジンから発生する EC_3

$$[N_2H_5^+]=2.75 \times 10^{-7}$$

$$EC_3=1000 \times \{2.75 \times 10^{-7} \times (2.57 + 19.86)\}=0.006 \text{ mS/m}$$

*給水中のヒドラジンから発生する EC_4

$$[N_2H_5^+]=5.00 \times 10^{-7}$$

$$EC_4=1000 \times \{5.00 \times 10^{-7} \times (2.57 + 19.86)\}=0.011 \text{ mS/m}$$

(3) 脱酸素剤から発生するボイラ水と給水中の EC の理論値

脱酸素剤から発生するボイラ水中の $EC:EC_B$

$$EC_B=EC_1+EC_3=0.113+0.006=0.119 \text{ mS/m} \text{-----} (8.19)$$

脱酸素剤から発生する給水中の $EC:EC_F$

$$EC_F=EC_2+EC_4=0.454+0.011=0.465 \text{ mS/m} \text{-----} (8.20)$$

アンモニアから発生する $EC_{1,2}$ の値はヒドラジンから発生する $EC_{3,4}$ と比べて大きく、特に給水の EC はアンモニア濃度に依存することが大である。なお、これらの値は、式(8.1)～式(8.3)に示したプラントの状態値に基づくものである。

8.4 EC と許容濃縮倍数について

8.4.1 給水と EC

前章表 7.1 の9日目における給水中 EC の推定値 ΣEC を次に記す。塩分濃度 0.5ppm の補給水中の溶解塩類から発生する給水中の EC は2.2項で推定したとおり0.001mS/mである。脱酸素剤から発生する給水中の EC は式(8.20)に記される。

$$\begin{aligned} \Sigma EC &= \text{補給水中の不純物から発生する給水中の EC} + \text{脱酸素剤から発生する給水中の EC} \\ &= 0.001 + 0.465 = 0.466 \text{ mS/m} \text{-----} (8.21) \end{aligned}$$

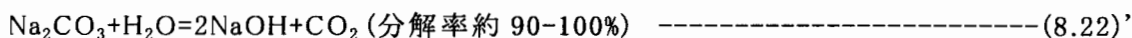
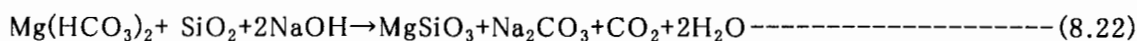
前章表 7.1 の船内測定における給水の EC は、給水中のアンモニウムイオンの影響を取り去り、微量の海水混入を検知する目的で設置されるため、H 型のカチオン樹脂(アフターカチオン)を通して。従って、式(8.21)の理論推定値と比較することは無意味である。

8.4.2 溶解塩類によるボイラ水中の EC の変化

表 8.2(C 値)に記したボイラ水に混入する溶解塩類(540 倍濃縮)と清缶剤との化学反応が、前章⁽⁴⁾ 同様に新しい反応モデル⁽¹²⁾ 式(8.22)～式(8.25)に沿っておこなわれるとしたボイラ水中の EC の増減を推定する。なお、分子量は S:32g, Ca: 40.1g, Mg:24.3g, Na:23g, C:12g, Si:28.1, O:16g, Cl:35.5, K:39.1g, PO₄:95g, HCO₃=61g, SiO₂=60.1g, SO₄:96g, Na₂CO₃:106g とする。

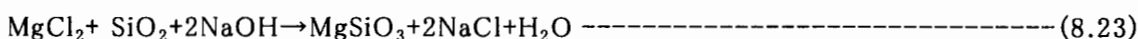
(1) 反応生成物による EC の変化

化学反応モデルに沿って、反応生成物による EC 増加分(ΣEC1)の算出方法を以下に記す。表 8.2 に記す通り「5.011, 19.86, 7.635, 8.00」は、各イオンの極限モル伝導率で化学式に対応させている。



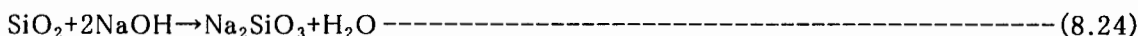
$$\text{HCO}_3 = 0.010\text{ppm} \rightarrow \text{Mg} = 0.002\text{ppm} \rightarrow \text{SiO}_2 = 0.005\text{ppm} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.017\text{ppm} \rightarrow \text{NaOH} = 0.013\text{ppm} \rightarrow [3.25 \times 10^{-7}]$$

$$\boxed{2\text{NaOH}} : [3.25 \times 10^{-7}] \times (5.011 + 19.86) \times 1000 = 0.008 \text{ mS/m}$$

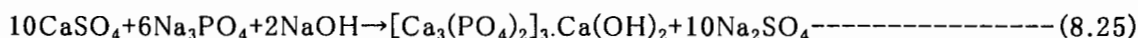


$$\text{Mg} = (0.090 - 0.002) = 0.088\text{ppm} \rightarrow \text{SiO}_2 = 0.218\text{ppm} \rightarrow \text{NaCl} = [3.62 \times 10^{-6}]$$

$$\boxed{2\text{NaCl}} : [3.62 \times 10^{-6}] \times (5.011 + 7.635) \times 1000 = 0.046 \text{ mS/m}$$



$$\text{SiO}_2 = (0.500 - 0.005 - 0.218) = 0.277$$



$$\text{Ca} = 0.03\text{ppm} \rightarrow \text{SO}_4 = 0.07\text{ppm} \rightarrow [7.48 \times 10^{-7}]$$

$$\boxed{10\text{Na}_2\text{SO}_4} : [7.48 \times 10^{-7}] \times (5.011 \times 2 + 8.00 \times 2) \times 1000 = 0.020 \text{ mS/m}$$

$$\text{従って、} \Sigma \text{EC1} = 0.008 + 0.046 + 0.020 = 0.074 \text{ mS/m} \text{-----} (8.26)$$

(2) 残りの溶解塩類による EC の変化

上記した硬度成分以外の補給水からボイラ水に持ち込まれる溶解塩類(表 4.2:C 値)により発生する電気伝導率の増加分(ΣEC2)を以下に推定する。

$$\text{SO}_4 = 0.19 - 0.07 = 0.12\text{ppm} \rightarrow [1.25 \times 10^{-6}] \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\boxed{\text{Na}_2\text{SO}_4} : [1.25 \times 10^{-6}] \times (5.011 \times 2 + 8.00 \times 2) \times 1000 = 0.033 \text{ mS/m}$$

$$\text{Na} = 0.77\text{ppm} \rightarrow [3.35 \times 10^{-5}] \rightarrow \text{Na} = [3.35 \times 10^{-5}] - [1.25 \times 10^{-6}] = [3.23 \times 10^{-5}] \rightarrow \text{NaCl}$$

$$\boxed{\text{NaCl}} : [3.23 \times 10^{-5}] \times (5.011 + 7.635) \times 1000 = 0.408 \text{ mS/m}$$

$$K=0.03\text{ppm} \rightarrow [7.67 \times 10^{-7}] \rightarrow \text{KCl}$$

$$\boxed{\text{KCl}}: [7.67 \times 10^{-7}] \times (7.35 + 7.635) \times 1000 = 0.011 \text{ mS/m}$$

$$\text{従って、} \Sigma \text{EC2} = 0.033 + 0.408 + 0.011 = 0.452 \text{ mS/m} \text{ ----- (8.27)}$$

(3) 清缶剤の消費による EC の変化

化学反応式(8.22)～式(8.25)では補給水から持ち込まれる硬度成分により、水酸化ナトリウムとリン酸ナトリウムは消費する。前章式(7.7)式(7.8)により求められた消費量⁽⁴⁾を使用して EC の減少分 (ΣEC3)を推定する。

$\text{OH} = 0.284\text{ppm}$ ($1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)、 $\text{PO}_4 = 0.043\text{ppm}$ ($4.49 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$) ⇔ 前章により求めた値

$$\boxed{\text{NaOH}}: [1.67 \times 10^{-5}] \times (5.011 + 19.86) \times 1000 = 0.415 \text{ mS/m}$$

$$\boxed{\text{Na}_3\text{PO}_4}: [4.49 \times 10^{-7}] \times (3 \times 5.011 + 3 \times 6.90) \times 1000 = 0.016 \text{ mS/m} \Leftrightarrow \text{微量なため概算値}$$

$$\text{従って、} \Sigma \text{EC3} = 0.415 + 0.016 = 0.431 \text{ mS/m} \text{ ----- (8.28)}$$

塩分濃度 0.5ppm の蒸化水を補給水とした場合のボイラ水(540 倍濃縮)の EC の増加分を次に記す。

$$\Sigma \text{EC} = \Sigma \text{EC1} + \Sigma \text{EC2} - \Sigma \text{EC3} = 0.074 + 0.452 - 0.431 = 0.095 \text{ mS/m} \text{ ----- (8.29)}$$

8.4.3 ボイラ水中の EC と許容濃縮倍数

表 8.1 のボイラ水の水質管理基準に記される EC の最小値は 15mS/m、りん酸イオン濃度の最高値は 10ppm である。りん酸イオン濃度 10ppm の清缶剤 $\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ を純粋中に溶解させた EC の実測値は、約 3.5mS/m である。このため、許容濃縮倍数を考慮した EC の上昇可能範囲は 11.5mS/m「 $=15\text{mS/m} - 3.5\text{mS/m}$ 」である。なお EC においても、ボイラ水の初期の溶解塩類から生じる EC を考慮する必要があるが微少のためにここでは無視する。

清缶剤を除いたボイラ水の EC を上昇させる要因は、常用運転状態では①脱酸素剤の成分と②補給水中の溶解塩類である。この研究では、これらの EC 上昇値を求めるために、補給水の塩化物イオン濃度 0.5ppm の条件下で、「ヒドラジンの添加濃度 0.0162ppm」、「平均ブロー比率 0.00186(540 倍濃縮)」、「ドレン回収率 99%」の1つのプラントモデルを仮定して理論計算した。その値は、ボイラ水中において、①脱酸素剤により 0.119mS/m(式(8.19))、②溶解塩類により 0.095mS/m(式(8.29)) 上昇することが推定できた。これら2つの EC 上昇要

因は、ブロー比率を変化させることにより EC 値も変化する。補給水中の溶解塩類による EC の変化量はほぼ濃縮倍水に比例（ブロー比率に反比例）すると考えられるが、脱酸素剤による EC の変化量はボイラ水中の揮発性物質濃度 X に比例するので、式(8.5)「 $X = C_0 / \{(1 - \gamma) \cdot (\alpha + b \cdot (1 - \alpha))\}$ 」を基に考察されなければならない。従って、脱酸素剤によるボイラ水中の EC の変化量は、 α （気液分配比）、 γ （ドレン回収比率）が定数なので、 C_0 （アミンの添加濃度）に対する b （ブロー比率）の値で変わってくる。ところで、アミンの添加濃度の上限値は給水の pH 管理基準値により決まり、給水の pH は殆どアンモニア濃度により決まってくることは前述した通りである。アンモニアについての式(8.5)は、「 $\alpha \gg (b \cdot (1 - \alpha))$ 」の関係があるので、給水の pH はほとんど b に無関係に C_0 に比例すると考えてよい。従って、脱酸素剤添加によるボイラ水中の EC の上限値はほとんどブロー比率に影響されないので、EC の許容濃縮倍数は次のように推定できる。

$$\text{ボイラ水中の EC の許容濃縮倍数} = 540 \times ((15 - 3.5 - 0.119) / 0.095) \approx 65,000 \text{ -- (8.30)}$$

このように、ボイラ水の塩化物イオン、シリカと比べ、EC の許容濃縮倍数は大きな値を示す。またボイラ水の EC 値はほとんど清缶剤から発生する EC を示しているといえる。

8.4.4 ボイラ水中の許容濃縮倍数

仮定したプラント（補給水の塩化物イオン濃度：0.5ppm，平均ブロー率約 0.2%（540 倍濃縮））におけるボイラ水の最大許容濃縮倍数は、塩化物イオン 3,300，シリカ 1,600，EC65,000 と推定することができた。現状の船用主ボイラプラントでは、濃縮管理基準は、EC およびヒドラジンの添加量にはさほど影響されず、溶解塩類（シリカと塩化物イオン）濃度により決定される。このプラントではボイラ水の必要最小ブロー率は給水中のシリカ濃度により決定され約 0.07%程度 $[(1 / 1,600) \times 100]$ である。

8.5 結言

本章では、濃縮管理基準の対象項目である塩化物イオン、シリカ、EC と脱酸素剤のプラントに及ぼす影響について実船データを理論的に解析することにより、現在の船用主ボイラプラントにおける許容濃縮倍数の決定要因について考察するとともに、その理論値を求めた。対象プラントにおけるボイラ水の許容濃縮倍数は、塩化物イオン 3,300、シリカ 1,600、EC65,000 と推定でき、また給水の pH はブロー率に殆ど影響されず、ヒドラジンの添加量は下限値を給水の残留ヒドラジン濃度管理値、上限値を給水の pH 上限値によって調節され

ていることが分かった。従って船用主ボイラプラントの濃縮管理基準は、EC およびヒドラジンの添加量には影響されず、溶解塩類（シリカと塩化物イオン）濃度により決定される。今回得られた結果では、連続ブローなど諸条件により異なるが、必要最小ブロー量は現状のブロー量の1/3程度である。（ボイラ水のシリカの成分割合が不明なために、ここでは許容濃縮倍数の安全性を配慮して表 8.2 に示す通り、 $\text{SiO}_2 > \text{Mg}$ の関係にしている。実際には $\text{Mg} > \text{SiO}_2$ の関係にあると考えられるので、この場合、濃縮管理の対象物質がシリカではなく、塩化物イオンになるために、必要最終ブロー量は現状のブロー量の1/6程度までも減少が可能となる。）

なお、ブロー量を減少させるようなときには、鉄イオンの挙動を確認しながら慎重に行うことが重要である。同時に、現在の船用主ボイラプラントにおいて、ヒドラジン添加量が直接に給水の pH 管理基準値に影響することや、最近の船用主ボイラプラント（特に熱交換器）の材質向上を考慮すれば、表 8.1 に示す pH 管理基準上限値の見直しが必要である。

EC の許容濃縮倍数を求める目的で、脱酸素剤のプラントに及ぼす影響について実船のデータを使用してプラント全体を解析したが、その結果として、現在の船用主ボイラプラントではヒドラジンの添加量からアンモニア濃度（給復水の pH）をかなり正確に推定できることが分かった。今回の水質解析において得られた船用主ボイラプラントの水質の特徴について以下に記す。

- ① ヒドラジウムイオンを理論的に推定することは困難である。
- ② ヒドラジン投入による水酸化物イオン濃度の上昇はアンモニウムイオンに依存するところが大きく、特に給水の pH はアンモニアにより上昇している。
- ③ ボイラ水と給復水のアンモニウムイオンの理論値と測定値を正確に求めれば、主ボイラプラントにおけるアンモニアガスの漏洩比率を把握でき、給復水中の pH を理論的に推定することができる。
- ④ 給水の EC はアンモニウムイオンに依存することが大である。（船内測定における給水の EC 計は、給水中のアンモニウムイオンの影響を取り去り、微量の海水混入などを検知する目的で設置される。）
- ⑤ ボイラ水の EC は、ほとんど清缶剤から発生する EC を示している。

次章では、前章⁽⁴⁾及び本章の研究成果をもとに、船用ボイラ水質管理の自動化のために、造水器を用いたボイラブロー水の再生システム構想を提案し、船用ボイラプラントへの連続ブローシステムの構築について、その可能性と問題点について記す。

参考文献

- (1) 乾文雄・武田智則:「リヒートサイクル船用蒸気動力プラントの水処理について」、Vol.4、No.8、p489、(1969)
- (2) Marcy,V.M. and Halstead,S.L.:「Improved Basis for Coordinated Phosphate-pH Control of Boiler Water」、COMBUSTION, Vol.35, pp45-47, Jan., (1964).
- (3) M.Bobmer:「Feedwater Conditioning by Hydrazine Injection into the Turbine Steam」、The Brown Boveri Review 54. pp707-709, Oct./Nov.,(1967)
- (4) 伊丹良治・西川榮一・道脇俊之:「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (I) —不純物の混入と水処理によるボイラ水質の変化—」、日本マリンエンジニアリング学会誌、Vol.38、No9、pp105-115、(2003).
- (5) 日本郵船機関長会編:「舶用機関第五十七号」、郵船機関士会、p116、(1995).
- (6) 日本工業標準調査会編:「ボイラの給水及びボイラ水の水質JISB8223」、日本規格協会、p66、(1999).
- (7) 日本工業標準調査会編:「ボイラの給水及びボイラ水の水質JISB8223」、日本規格協会、p62、(1999).
- (8) 日本工業標準調査会編:「ボイラの給水及びボイラ水の水質JISB8223」、日本規格協会、p72、(1999).
- (9) 坂本惇:「ボイラ水処理計算(その9)」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.191、p19、(1982).
- (10) 坂本惇:「ボイラ水処理計算(その 10)」、日本ボイラ協会誌ボイラ研究、No.198、p22、(1983).
- (11) 「International Critical Table」、Vol.IV、p263.
- (12) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義:「スケール成分とりん酸系清缶剤の化学反応モデルの推定」、日本舶用機関学会誌、Vol.34、No10、p667、(1999).

第9章 ボイラブロー水再生システムの提案と水質管理の自動化

9.1 緒言

船用ボイラの水質管理として、一般にりん酸系清缶剤が使用され、脱酸素剤としてヒドラジンが採用されている。高濃度のりん酸イオン及びヒドラジンの海洋投棄は、海洋汚染等の原因にもなりかねないので、環境面を配慮すれば、ボイラブロー水の船外排出はできるだけ行わないほうが望ましい。また乗組員にとって高圧水を直接船外に排出する船外ブローは、非常に注意を要する危険な作業の1つで、同時にそれは船用ボイラの水質管理の自動化を妨げる最大の原因になっている。

そこで、従来のボイラブロー水の船外排出という概念を革新し、ボイラブロー水を造水器で再生利用することを提案する。もし、船外に高圧ボイラブロー水を直接排出することを廃止し、船内で再生処理できれば、安全性及び経済性の面で有益であるばかりでなく、船用ボイラ水質管理の自動化にとって、進んだ陸上ボイラプラントの自動水質管理技術の採用が可能となり、その実現性が高まるであろう。

本章では、第7章⁽¹⁾、第8章⁽²⁾の研究成果をもとに、造水器を用いたボイラブロー水の再生システムの構想を提案するとともに、その可能性と問題点について検討する。

9.2 造水器を用いたボイラブロー水再生システムの構想

図 9.1は現在の船用ボイラプラントとボイラブロー水再生システムについて示す。現在の外航船舶のボイラプラントでは船種に関係なく図に示すように、①蒸気はシステム機器の動力源や加熱源として使用された後、大部分は復水やドレンとして系内に回収され、ボイラ給水として再び使用されるが、②ボイラブロー水・ボイラスタートブロー用蒸気・ボイラ重油燃烧用アシスト蒸気など系外に放出される部分は、造水器により海水を低圧加熱沸騰させて造った蒸化水を、一旦蒸化水タンクに貯蓄させた後、補給水として補っている。

現在のドレン回収率の高い船用主ボイラプラントでは、ボイラブロー水量の増減がボイラ水の濃縮度を上げる主な要因である補給水量の増減に大きく影響を及ぼす。このボイラブロー水量を減少させ、またボイラブロー水の船外排出による熱損失を回収する目的で、ボイラ水を再生利用したらどうかというのが図 9.1 の太破線で示した回路である。

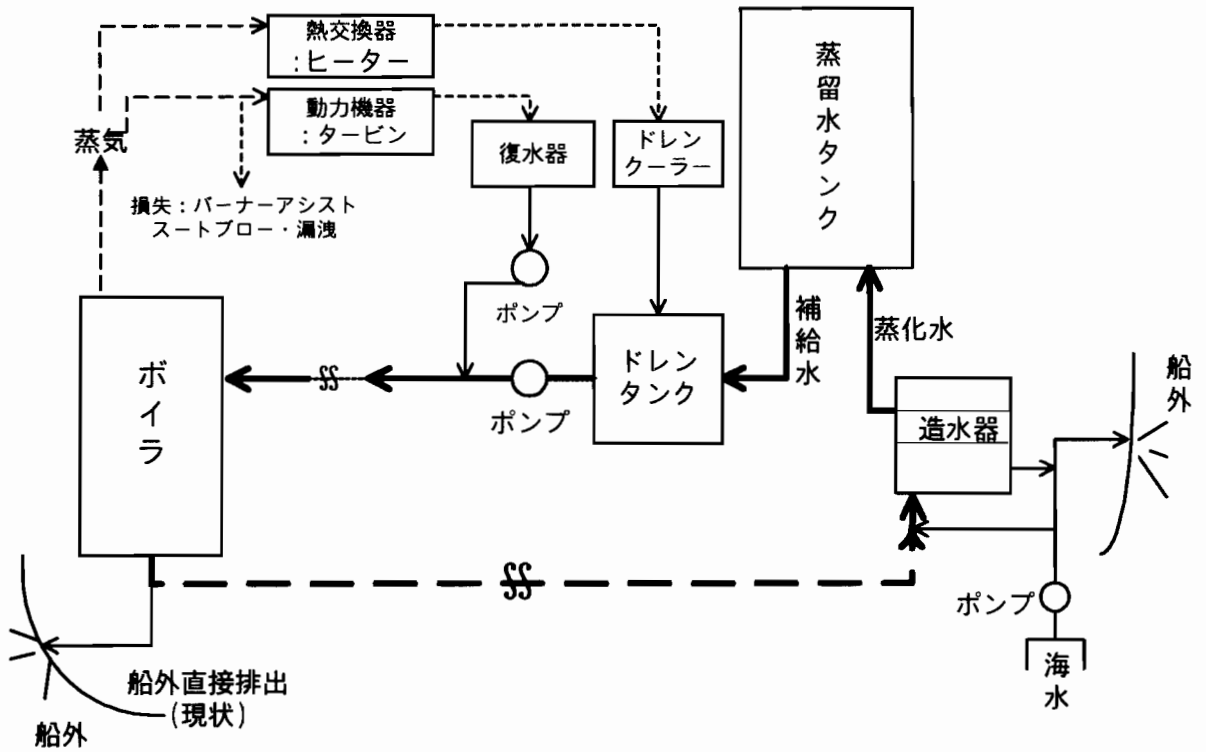


図 9.1 船用蒸気プラントとボイラブロー水再生システム

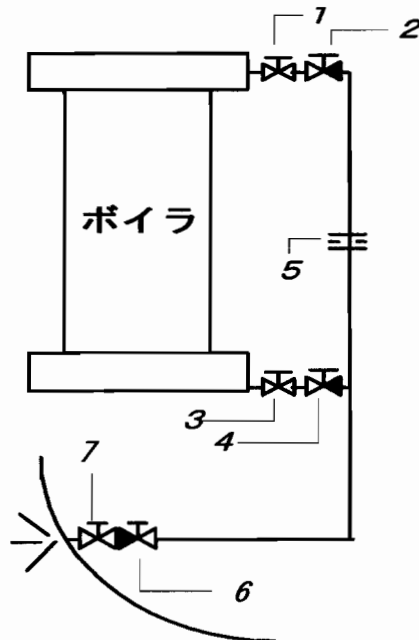


図 9.2 ボイラブロー水排出配管例

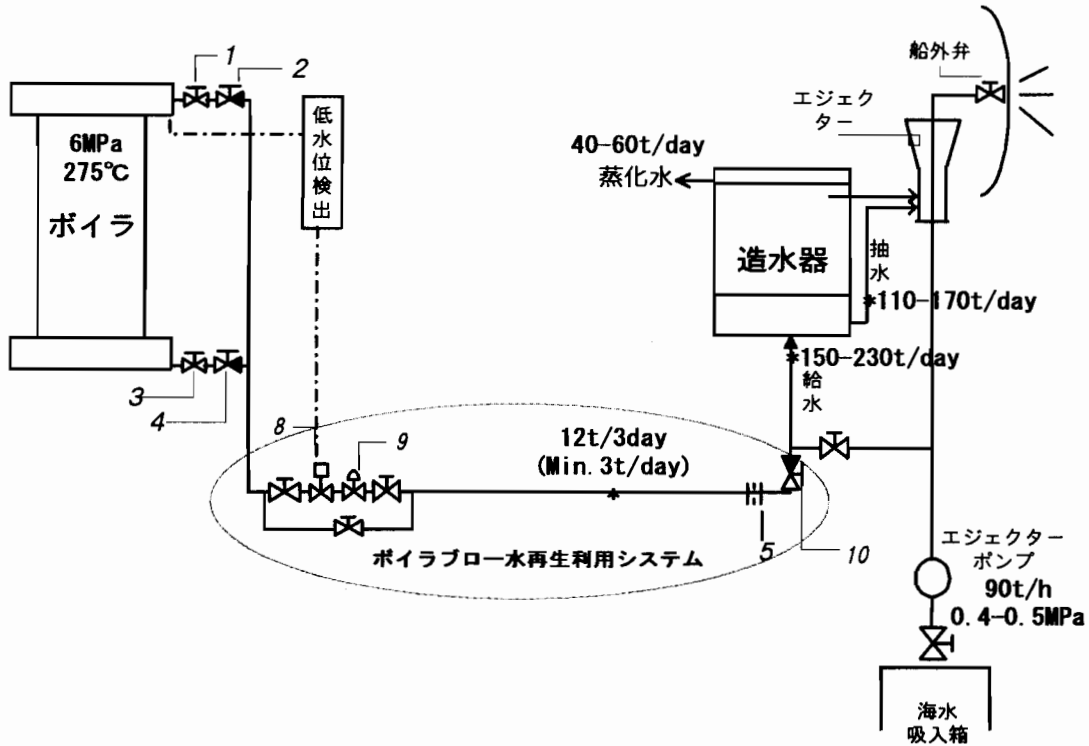


図 9.3 ボイラブロー水再生システム

すなわち、造水器給水配管とボイラブロー水配管を連結して、ボイラブロー水を造水器用給水として再生利用することを構想したものである。

図 9.2 は現在の船用ボイラブロー水排出配管の一例である。ボイラ水は前章⁽²⁾で記したような濃縮管理基準値を維持するために、図に示すように、水面ボイラ水取出し弁 1（缶肌弁）、中間弁 2、オリフィス 5、中間弁 6、船外弁 7 を経由して、船外へブロー排出される。

図 9.3 は、図 9.2 のブロー水排出配管を、造水器給水配管に連結したボイラブロー水再生システムを示す。自動連続ブローを考慮して、ブロー水の流量調整のためにオリフィス 5、流量調整弁 9 を、またボイラ水の異常低水位に対処するために電磁弁 8 を新設したシンプルなプラントである。手動間欠ブローは電磁弁 8、流量調整弁 9 のバイパスラインとボイラブロー水止め弁 10 により可能である。図中に示した流量などの状態値は、前章⁽¹⁾で水質分析を行った現在の典型的な LNG 船主ボイラプラントの補給水システムの運転管理値、分析結果の値である。もし実用化するのであれば、ボイラブロー水の流量制御方法、ボイラブロー水管と造水器給水配管の連結部のエネルギー分散などの工夫が必要となる。また、従来までのブロー配管を非常用として残すこともできるし、ブロー水再生配管に熱交換器を設ける

方法もある。

この再生システムの目的は、①ブロー水の再生利用によるブロー水直接船外排出の廃止、②ボイラブロー水の熱回収と再生、③連続ブローによる自動水質管理システムの開発にある。ボイラブロー水の熱回収による燃料の節約については、LNG 船の現状の水質管理状態でブロー水 275℃を 75℃まで熱回収すると考えると、1ヶ月当たりボイラ燃料(C 重油)を約 2.5×2 トン節約、ブロー水の蒸化水への再生はブロー水量の 1/4 程度(蒸化水量/造水器の給水量)可能となる。また、提案したボイラブロー水再生システムでは、以下のような実船の運航形態または造水器の運転仕様などにより、現在設置の船外ブロー排出弁を取り除くことも可能であると考えられる。

- (a) 現状の主ボイラ搭載船の LNG 船は停泊が短い。
- (b) 造水器の蒸留運転を停止しても、造水器用海水エジェクターポンプが運転できれば、ボイラブロー水再生システムは運転可能である。
- (c) 一般に LNG 船では2基の造水器を搭載しているので、ボイラブロー水の配管次第では運転仕様も多様にすることが可能である。

9.3 無処理のボイラ濃縮水によるブロー水再生システムに及ぼす影響

前章⁽¹⁾⁽²⁾で述べた主ボイラプラントの水質管理分析結果にもとづき、無処理のボイラ濃縮水が造水器に及ぼす影響の有無について検討する。まず現状のプラントにおけるブロー水の造水器給水への混入率を求め、次にボイラブロー水と造水器給水の水質を比較し、無処理のブロー水混入による造水器周辺の水質について解析する。

9.3.1 ブロー水の造水器給水への混入率

第7章の表 7.1 は典型的な最近の LNG 船による主ボイラプラントの水質管理の例である⁽¹⁾。この例では間欠ブローにより3日毎に4時間で 12 ton 程度を船外排出(流量:3,000kg/h)している。連続ブローすると考えると、ボイラブロー量は約 4ton/day(170kg/h)となる。ところで、ボイラ水のブローの目的はボイラ水の濃縮管理とスラッジ排出である。それで、必要な最小ブロー水量はどの程度であるか、水質管理基準値を基に第8章で検討したが、明らかになった結果は以下のようであった。

『補給水の塩化物イオン濃度 0.5ppm とした、「ヒドラジンの添加濃度 0.0162ppm」、「平均ブロー率約 0.2%(540 倍濃縮)」、「ドレン回収率 99%」の対象プラントにおける水質管理基準値(Cl⁻ 10ppm, SiO₂ 2ppm, EC 15mS/m)から求めたボイラ水の許容最大濃縮倍数は、塩化物イオン 3,300、シリカ 1,600、EC65,000と推定される。従ってこのプラントのボイラ水のブロー

率（濃縮度）は給水中のシリカ濃度により決定され、ブロー率を 0.07%程度（ブロー量：0.07/0.2≒1/3）まで下げることが理論的に可能である。』

以上の結果を適用すれば、表 7.1 の場合、ブロー量を連続ブロー4ton/day でなく、その 1/3、1.3ton/day（55kg/h）まで減らすことができる。一方、本船の造水器はメーカ保証造水能力 60ton/day で、そのときの造水器への給水（海水）量は 230 ton/day（9.6ton/h）で計画される。しかし、実際には造水器のメンテナンスなどを配慮し、常用では造水 40ton/day、給水量約 150ton/day（6.3ton/h）の運転状態を保持している。これらの条件を適用すれば、このボイラ水再生システムにおいて、ボイラ連続ブロー運転時の造水器給水（海水）へのブロー水常用混入率は式(9.1)を、間欠ブロー運転時の常用混入率は式(9.2)のようになる。

ブロー水の造水器給水への混入率＝（ブロー水流量／造水器給水流量）×100

連続ブロー運転時の混入率＝（170／6,300）×100＝2.7%----- (9.1)

間欠ブロー運転時の混入率＝（3,000／6,300）×100＝48%----- (9.2)

9.3.2 造水器給水と無処理のボイラブロー水の水質比較

第7章⁽¹⁾で記した標準海水イオン濃度から求めた補給水、給水、ボイラ水の推定イオン濃度と、主ボイラプラントに混入するイオンの種類とECの関係は、第8章⁽²⁾の表 8.2 に記した通りである。補給水、給水、ボイラ水のイオン濃度は、造水器出口の蒸化水（補給水）の塩分濃度を 0.5ppm とし、主機 73%MCR 運転状態におけるボイラブロー率約 0.2%（540 倍濃縮）とした値である。ただし、シリカの値は、フラッシュタイプの造水器で 0.1ppm 以下の能力⁽³⁾があるとされるので、補給水のシリカの最高値として安全サイドから 100ppb を用いている。従って、ボイラ水の水質は清缶剤を使用しない無処理の状態で記されている。（表 8.2 のボイラ水中の塩化物イオン濃度と表 7.1、9日目（ブロー前日）のボイラ水中の塩化物イオン濃度とは近い値を示しているので、表 8.2 の推定値をボイラブロー水の水質とみなして問題はないと考える。）

表 8.2 の標準海水のイオン濃度とボイラ水の推定イオン濃度によれば、ブロー水の個々の含有溶解塩類濃度は、海水の持つ塩類濃度より低く、またブロー水の造水器給水への混入率は式(9.1)、式(9.2)に示したように、連続ブロー時で 2.7%、間欠ブロー時 48%であり、いずれもブロー水中の溶解塩類は海水により希釈されているが、ここでは造水器運転に影響を及ぼしやすい間欠ブロー時の造水器周辺の水質について分析する。

9.3.3 無処理の間欠ブロー水混入による造水器周辺の水質

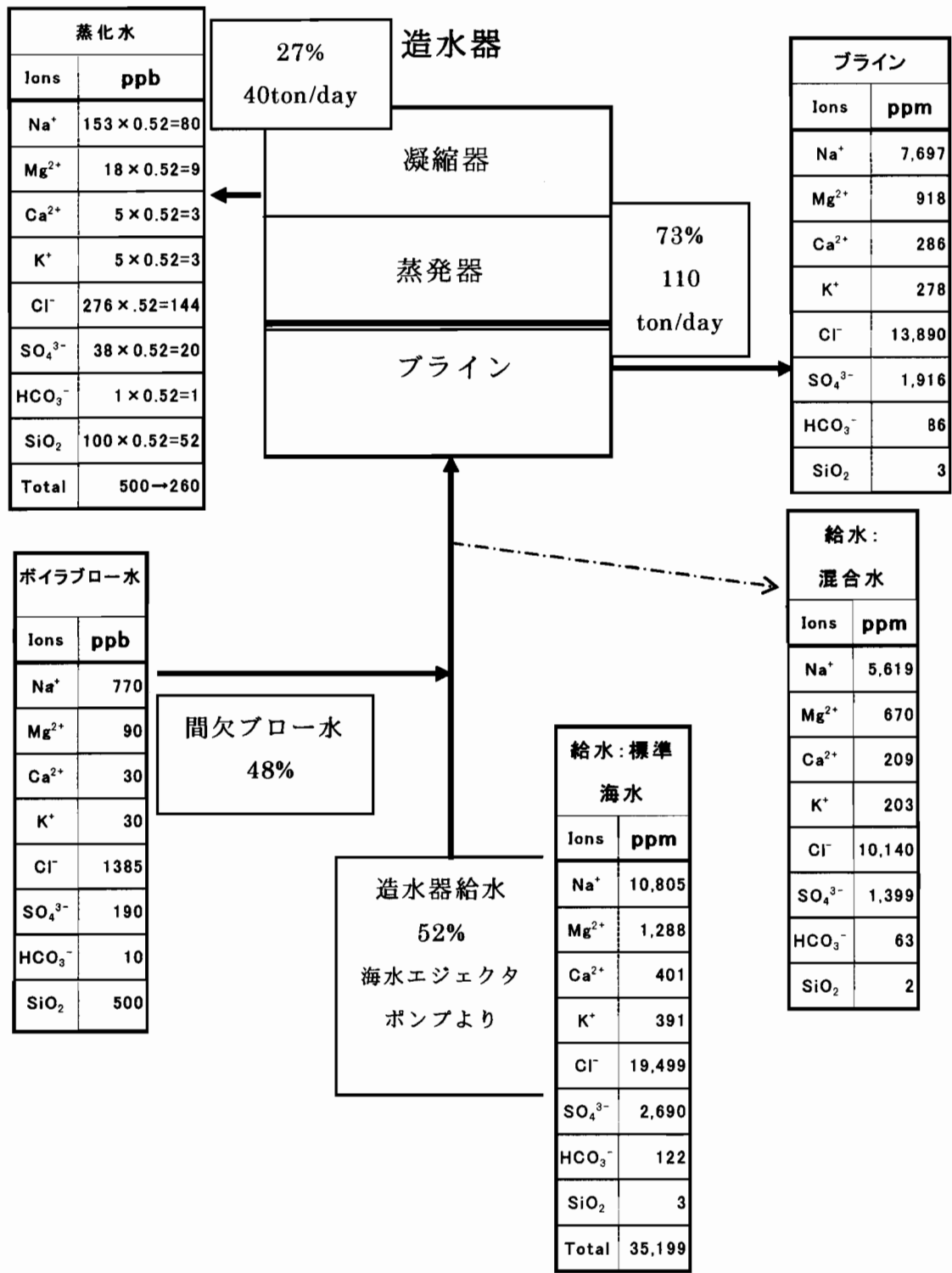


図 9.4 間欠ブロー水を造水器に混入させた場合の水質の推定

造水器常用運転時、ボイラ間欠ブロー水を造水器の給水として再生利用する場合の造水器周辺の水質について推定する。

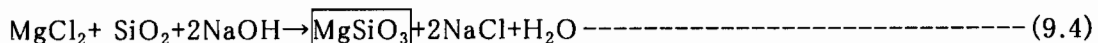
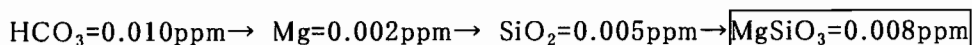
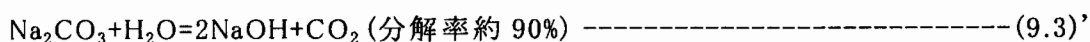
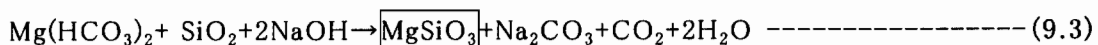
図 9.4 は表 8.2 を基に無処理の状態で、ボイラブロー率 0.2%とした間欠ブロー水を造水器に混入させた場合の造水器周辺の水質、特に蒸化水とブラインの状態を示したものである。実船の間欠ブロー時のブロー水流量 3,000kg/h(表 7.1 では 3 日に 1 度、約 12ton を 4 時間で手動ブロー)、造水器通常運転時の給水流量 150ton/day (6,300kg/h)としたブロー水混入率 48%の状態である。このように、蒸化水塩分濃度は、間欠ブロー水混入による蒸発器内ブラインの希釈率(約 52%)に比例して下がると考えられるので、塩分濃度 0.5ppm から 0.26ppm に精製される。また前報²⁾によればブロー率を 0.07%まで減少することが考えられるので、混入するボイラブロー水の水質濃度を 3 倍にする必要があるが、ボイラブロー水と造水器給水の濃度差が大きいので、ブライン及び蒸化水の濃度にあまり影響を及ぼさない。

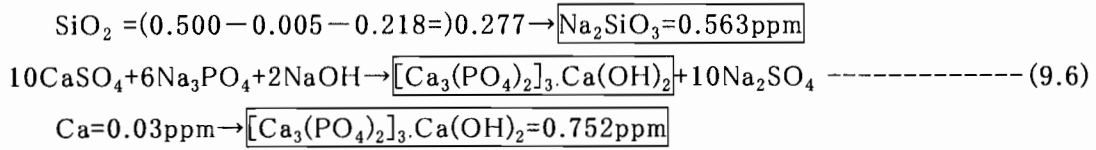
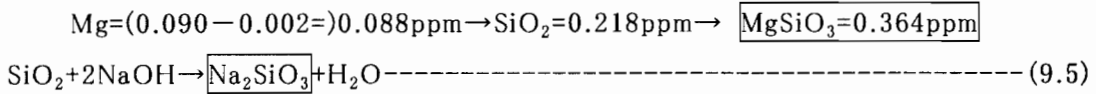
9.4 ボイラブロー水中の清浄剤(清缶剤・脱酸素剤)による再生システムへの影響と問題点

実際の船用ボイラのボイラ水は、無処理ではなく清浄剤により内部処理されており、主ボイラではりん酸塩処理及び脱酸処理が行なわれているので、ブロー水中の清缶剤とその反応生成物及び脱酸素剤の影響について調べる必要がある。この章では、ボイラブロー水中に存在するりん酸塩系アルカリ清缶剤(2.8 りん酸ナトリウム)投入により生成されるヒドロシキアパタイト、珪酸マグネシウム、珪酸ナトリウムなどの反応生成物、及びボイラ清缶剤(りん酸イオン・水酸化物イオン)、脱酸素剤(ヒドラジン)の影響について分析し、問題点について述べる。

9.4.1 ボイラブロー水中の清缶剤による反応生成物の影響

ボイラ水硬度成分とリン酸イオンの反応については、第6章などで記された化学反応モデル⁽⁴⁾⁽⁵⁾を参考に推定し、表 8.2 のボイラ水の硬度成分と清缶剤であるりん酸イオンと水酸化物イオンの反応性生物の量を求める。(分子量は C:12g, Ca: 40.1g, Mg:24.3g, Na:23g, Si:28.1, O:16g, SiO₂=60.1g, PO₄=95g とする)





ボイラブロー水から排出される注目すべき反応生成物とその濃度は式(9.3)から式(9.6)に記される。前報⁽²⁾によればブロー水量を3分の1まで減らすことも考えられる。その場合、ブロー水の硬度成分濃度は各3倍になるので、推定最大反応生成物濃度は珪酸マグネシウム 1.1ppm、珪酸ナトリウム 1.7ppm、ヒドロシキアパタイト 2.3ppm となる。

しかし、このように清缶剤との反応生成物濃度は海水(造水器給水)の溶解塩類濃度と比べ非常に小さいので、造水器内では問題ないものと考えられる。

9.4.2 ボイラブロー水中の清缶剤と脱酸素剤の影響

前記した通り主ボイラの水質管理はりん酸ナトリウムによる低 pH 処理が行なわれ、その水質管理基準は pH10.2、りん酸イオンの上限値 15ppm である。図 9.5 は間欠ブロー時の清缶剤の造水器周辺に及ぼす影響について、特に造水器内での pH(または水酸化物イオンモル濃度)とりん酸イオン濃度の変化を推定したものである。

図は実船の間欠ブロー時のブロー流量 3,000kg/h に基づき、通常造水器給水流量を 150ton/day (6,300kg/h)を最低値と考え、海水の pH を 7.0 と仮定した場合の、希釈された造水器蒸発器内ブライン及び蒸化水に含まれるりん酸イオンと水酸化物イオン濃度について推定したものである。蒸発器内のブラインは pH7→10.02、りん酸イオン 0ppm→9.9ppm に上昇し、また、蒸化水の濃度増加分は水酸化物イオンモル濃度 1.08×10^{-9} 、りん酸イオン 9.9ppm と推定できる。

主ボイラプラントに連続添加する脱酸素剤であるヒドラジンの影響については、ボイラブロー水中の残留ヒドラジン濃度について論じなければならないが、表1の水質管理分析値によれば、ボイラ水中のヒドラジン濃度は 0.01ppm であるので、この程度の濃度であれば海水との混合時に消費されると考えられるため、問題ないと思われる。

造水器内の pH の上昇については、最近の LNG 船の造水器材質が、「容器:ステンレス、熱交換用プレート:チタン、プレート間のシール:ニトリルゴム⁽⁶⁾」を採用しているので、この程度のアルカリ度では問題ないものと考えられる。ブライン及び蒸化水の pH の上昇は、銅材が使用されない限り、鋼材部分の防食効果につながるのでプラスの要因として考えられる。また、蒸化水におけるりん酸イオン濃度の含有についても、微量ではあるがりん酸イオンが再生さ

れるのでプラス要因である。ただし、蒸発器内のりん酸イオンの存在に対しては、海水成分との反応によってりん酸カルシウムなどのスケール成分になる可能性があるので、蒸発器のブラインの温度 40～50℃程度(加熱蒸気温度 90℃程度)で、その反応について今後調査する必要がある。また、現在採用されている蒸発器内濃縮海水によるスケール(炭酸カルシウム、硫酸カルシウム)付着抑制のための水質管理剤についても配慮されなければならない。

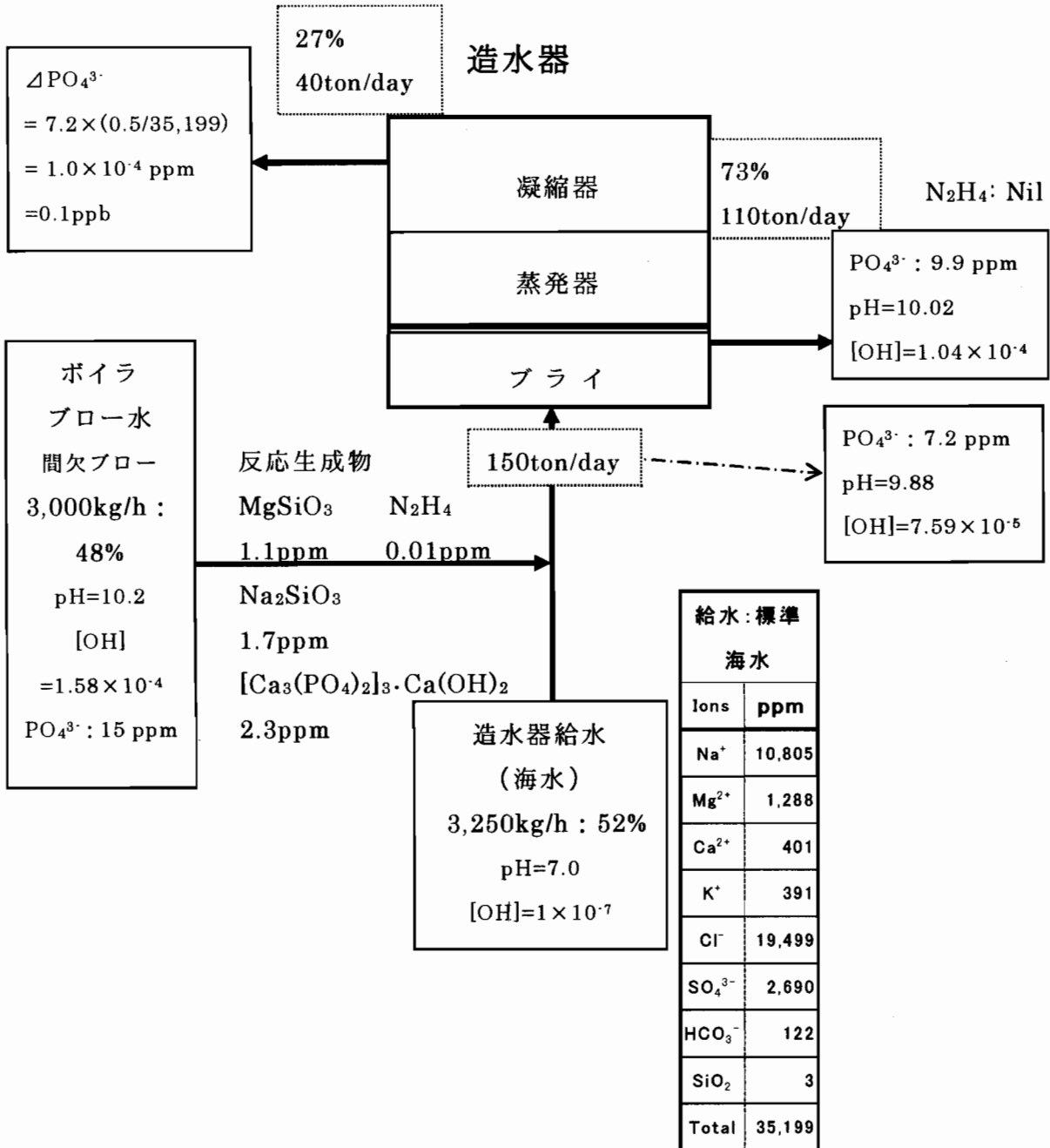


図 9.5 間欠ブローシステムの場合の清缶剤の影響

9.5 ボイラブロー水再生システムと水質管理自動化の可能性

9.5.1 ボイラブロー水再生システムの利点と今後の課題

ボイラブロー水再生システムにおける造水器周辺の水質に対する影響は図 9.4、図 9.5 に示した通りである。これらの分析により、ボイラブロー水は造水器給水(海水)に比べ非常に上質な給水となり、従って上質な蒸化水が得られることや、ボイラブロー水の熱回収が可能であることが分かった。また、このシステムを構築するための今後の課題を認識することができた。遅れているボイラ水質管理の自動化を図るためにも、提案したボイラブロー水の再生システムの実現に向けて、その利点と課題について以下に記す。

【利点】

＊ボイラブロー水の再生利用によるブロー水船外直接排出の廃止

- (1)乗組員の危険な作業の排除
- (2)ボイラブロー水船外弁の廃止による船体構造の強化とコスト削減
- (3)水酸化物イオンとヒドラジンによる造水器周辺の鋼材に対する防食効果(図5参照)

＊ボイラブロー水の熱回収と再生

- (1)ボイラの燃料費の節約(1ヶ月当たりC重油約 2.5ton×2)
- (2)ブロー水の蒸化水への再生(ブロー水量の 1/4 程度)と蒸化水の塩分濃度の低下(図4参照)

＊連続ブロー方式自動水質管理システムの開発可能性の増大

【課題】

＊造水器内での海水成分と清缶剤によるスケール付着の可能性に対する研究調査とその対策

＊実用化に向けたボイラブロー水再生配管の研究

＊ボイラブロー水の熱回収方法

＊ボイラブロー水に含有するヒドラジンに対する研究

9.5.2 水質管理自動化の可能性

水質管理の自動化については、今までに何度も試みられ、ベイコム社などにより実船で装備された経緯⁽⁷⁾もあるが普及常用されないまま現在に至っている。その理由の1つに水質分析用センサーの信頼性という問題がある。水質管理の自動化に有効な水質分析用センサーとしては、電気伝導率計が最も信頼性が高く、モニタリングだけでなくコントロールにも使用されている。pH センサーについては、現在信頼度が向上し、センサリングだけではなく薬品注

入コントロール用として採用された経緯はあるが、普及には至っていない。

もう1つの問題はボイラブロー水についてである。高圧高温水をダイレクトに船外に排出することから、危険を伴う作業であるために手動による間欠ブローが行われていることである。ブロー水の自動連続排出についても検討されたが、再生利用するのではなくブロー水を一旦タンクに貯めて船外排出するといった考え方であったため、機関室に専用タンクや付属設備が必要になるために採用されるに至っていない。

これらの経緯を踏まえ、ここでは船用主ボイラプラント水質管理の自動化を図るために、造水器を用いたボイラブロー水再生システムを提案した。ブロー水を船外弁から直接排出するのではなく、船内でブロー水を処理することができれば、ボイラ水ブローシステムの自動化の実現性が高まる。

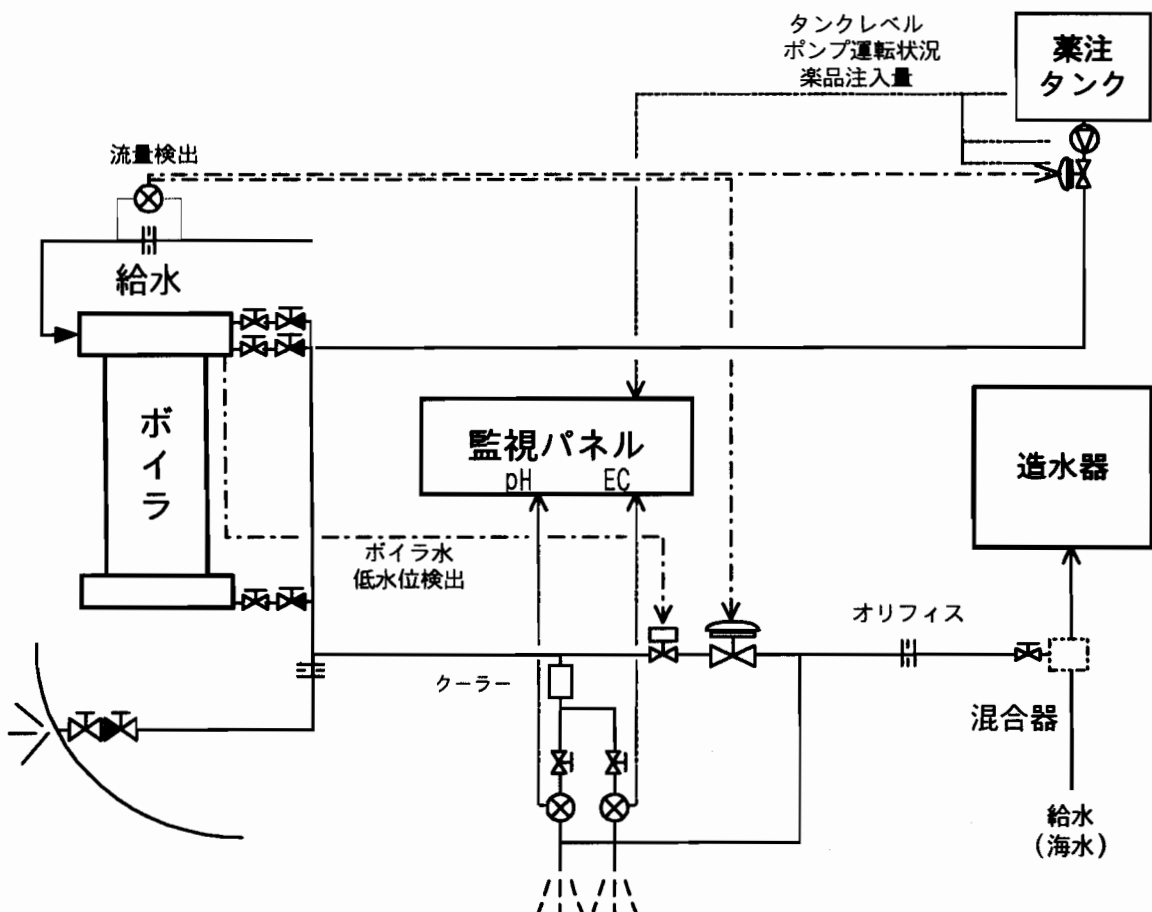


図 9.6 船用ボイラプラントの自動水質管理システム

今後、船用主ボイラプラント水質管理の自動化を図るためには、まず前述した課題を克服し、最初に提案したボイラブロー水の再生システムを間欠ブロー方式により構築し、次に電気伝導率及び pH センサーを使用した自動連続ブローシステムを考案すればよい。このシステムは、船用主ボイラプラントばかりでなく船用補助ボイラプラントでも適応できるので、他の船種で試作することも可能である。

図 9.6 は、ボイラブロー水再生システムを利用した船用ボイラの自動水質管理システムの一例を示す。このシステムは、pH と電気伝導率を連続監視しながら、ボイラ給水流量に比例した薬品注入と連続ブローを基本構想に掲げた自動水質管理システムである。前章までの研究調査から、造水器を給水源とした船用ボイラプラントでは、りん酸イオン濃度は pH から理論推定できることが分かっている。もし、ボイラブロー水再生システムの構築が可能であれば、適正なボイラ水清浄剤の選定とブロー率の決定により、図に示したような自動水質管理システムが可能になると考えられる。

9.6 結言

本章では、造水器を用いたボイラブロー水の再生システムの構想とその可能性と問題点について分析した。その結果として、ボイラブロー水は造水器給水(海水)に比べ非常に上質であることが分かった。従って、造水器を用いたボイラブロー水の再生システムの有効性・可能性が明らかにされた。造水器を用いたボイラブロー水の再生システムの採用により連続ブローが可能になれば、水質の制御が非常に容易になるので、船用ボイラプラント水質管理の自動化の実現性が高まる。

船外ブローの廃止とブロー水の再生利用は、船用主ボイラプラントだけでなく、船用補助ボイラプラントも含め、今後のボイラ水質管理の自動化を図る上で非常に重要な位置づけになるものと確信する。ボイラブロー水再生システムの利点が示すように、ブロー水の熱回収、及び乗組員の危険な作業を回避できる上、ボイラの船外弁が無くなれば船体構造面からいっても画期的なことである。従って、今後研究開発に取り組む価値がある内容であると考えらる。

参考文献

- (1) 伊丹良治・西川榮一・道脇俊之:「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (I) —不純物の混入と水質処理によるボイラ水質の変化—」、日本マリンエンジニアリング学会誌、Vol.38、No9、pp107-115、(2003)。
- (2) 伊丹良治・西川榮一:「船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (II) —ボイラ水の濃縮管理基準と脱酸剤のプラントに及ぼす影響について—」、日本マリンエンジニアリング学会誌、Vol.38、No10、(2003)。(掲載予定)
- (3) 日本郵船機関長会編:「舶用機関第五十七号」、郵船機関士会、p116、(1995)。
- (4) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義:「スケール成分とリン酸系清缶剤の化学反応モデルの推定」、日本舶用機関学会誌、Vol.34、No10、p667、(1999)。
- (5) 栗田工業ハンドブック編集委員会編:「薬品ハンドブック第3版」、p128、(1995)。
- (6) 前田守一:「耐油性・耐薬品性・耐水性」、大日本ゴム協会誌、第46巻第8号、p123、(1973)。
- (7) VECOM:「BOILER CARE」、Marine Engineers Review、IMAREST、Nov.1991-36、(1991)。

第10章 結論

本論文は、船用ボイラを取り巻く環境を考慮し、船用ボイラプラントの安全性・信頼性の向上のために、遅れているボイラ水質管理の自動化のための基礎的研究として、陸用ボイラプラントとの水質管理の相違、①給水の水質、②汚染源、③ボイラ水の濃縮の制限値、④復水の回収率、⑤ボイラブロー水排出システムに着目し、船用ボイラプラントの水質解析をもとに船用ボイラプラント独自の水質管理とその自動化システムを提案するものである。

第2章では、船用ボイラと陸用ボイラの水質管理の相違について調べ、船用ボイラ独自の水質管理に関する調査研究の必要性、及び海水成分のボイラ水質に及ぼす影響について研究することの重要性を指摘した。次に、補助ボイラの水質管理とその現状を明らかにし、また実船条件に合わせた補助ボイラの水質管理基準を調査することにより、自動化に必要な水質管理項目①pH、②りん酸イオン(PO_4^{3-})濃度、③塩化物イオン(Cl^-)濃度、④シリカ濃度について、船用独自の管理基準値を提案した。

第3章では、自動化の遅れている船用ボイラの水質管理を念頭におき、小容量ボイラの実缶実験において、混入海水をシミュレートしたボイラ水中の塩化物イオンと pH 及びりん酸イオンの関係についてデータ解析を行った。得られた結果は以下のようであった。

(1) ボイラ水質の海水混入による影響は次のとおりある。

- ① 海水が混入した場合のボイラ水中の Cl^- 濃度は混入海水中の Cl^- が沈澱または分解することなくそのまま残留するとして推定できる。また電気伝導率(EC)は Cl^- 濃度、すなわち海水混入量と比例する。
- ② 水酸化物イオン(OH^-)は pH10 付近までは海水中のマグネシウム(Mg^{2+})、カルシウム(Ca^{2+})及びシリカ(SiO_2)により消費される。
- ③ PO_4^{3-} は混入した海水中の Ca^{2+} とのみ反応すると考えた量よりも消費量が多い。従って、他の成分との反応も考えられる。

(2) pH モニタリングによる薬品注入制御の可能性については、以下の条件すなわち

- * サンプリング水流速を適切に調整する、
- * 清缶剤中の $[\text{OH}^-]$ に対する $[\text{PO}_4^{3-}]$ の割合を適切に調整する、
- * pH センサー信頼性を確保する、

ことによって可能であることが分かった。

第4章では、前章の結果に基づいて、適正な $[\text{OH}^-]$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ の濃度割合を持つ清缶剤

を選定することにより、提案した pH、EC モニタリングによる自動水質管理の可能性と問題点を、前章の実缶実験により調査解析した。これにより、前述した前章(1)③に記した PO_4^{3-} の消費量について理論との関係を、海水混入によるボイラ水質の過渡的变化により再調査、解析するとともに、補助ボイラの水質テスト項目 (pH、PA、MA、 Cl^- 濃度、 PO_4^{3-} 濃度) についての相関を解析した。得られた結果は以下のものであった。

- (1) 理論化学式から求めた pH ($[\text{OH}^-]$)、EC、 PO_4^{3-} 濃度の理論値と、海水成分混入による測定値は一致しなかったが、 PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の理論値と測定値の誤差に極めて高い相関が認められる。
- (2) 多目的一液性りん酸塩系アルカリ清缶剤は硬度成分が存在しなければ、 Cl^- 濃度が高い状態でも清缶剤投入比率に比例した PO_4^{3-} 濃度が得られる。
- (3) pH11 前後の缶水中での pH ($[\text{OH}^-]$) と PA、MA、 PO_4^{3-} 濃度及び EC と Cl^- 濃度の相関は高い値を示す。とくに PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の相関は高い。

この実験結果(1)の内容は興味深く、正確な pH ($[\text{OH}^-]$)、EC、 PO_4^{3-} 濃度の理論値を求めるためには、 PO_4^{3-} の挙動、とくに海水中の Mg^{2+} との関係などさらに詳しい調査が必要であることが分かった。また、実験結果(3)にあるように PO_4^{3-} 濃度と $[\text{OH}^-]$ の相関は極めて高く、pH を管理することで PO_4^{3-} 濃度は管理できることが確認できた。従って、pH センサーの信頼度が上がり、海水成分と清缶剤の実際の化学反応が把握できれば、濃縮限界値に対応した EC の設定値を求めることができるので、提案する自動水質管理が可能になると思われる。

第5章では、前章の内容を受け、補助ボイラ水中の Mg 硬度の挙動を調査するために、補助ボイラの水質管理基準値と同程度の基準溶液を作成し、オートクレーブで昇温昇圧実験を行った。この実験によって PO_4^{3-} の挙動は、上記した第3章(1)③、第4章(1)で明らかになった関係が生じていることが確認された。すなわち、

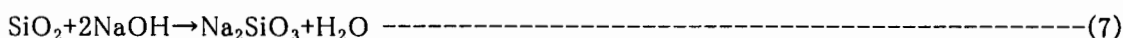
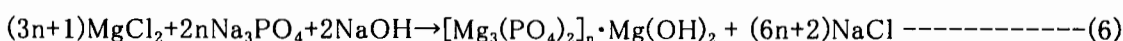
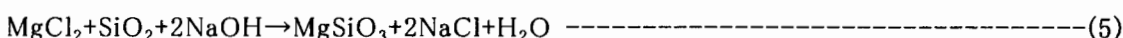
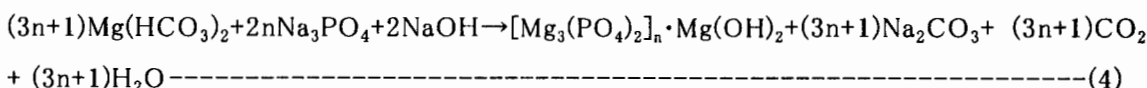
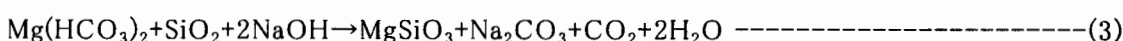
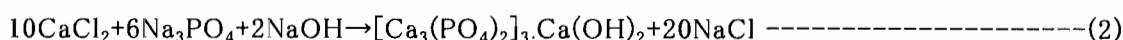
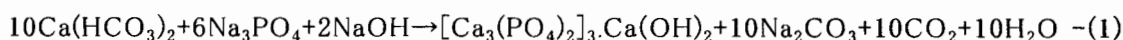
- ① 従来の化学反応モデルでは、Mg 硬度はほとんど $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になると考えられていたが、実際には一部は PO_4^{3-} と反応して $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成される。その場合、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のモル比 n は、補助ボイラで使用する圧力の範囲下で PO_4^{3-} 濃度及び反応温度には殆ど影響されず、pH の低下とともに上昇する。本実験では、pH12.0 では $n=0$ 、pH10.5 付近では $n=2$ 前後となった。
- ② 給水中に SiO_2 が存在すれば、 MgSiO_3 が形成され、その量は SiO_2 の増加とともに増す。 SiO_2 がすべて MgSiO_3 になった残りの Mg 硬度成分は上記①に述べたのと同様の反応により、 $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]_n \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ のような型になると推測され、pH や PO_4^{3-} 濃度を減少させる。

ボイラ水中における Mg 硬度の挙動は、Ca 硬度に比べ明らかにされていないことが多い。

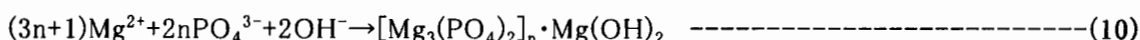
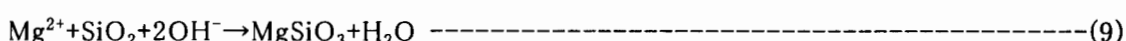
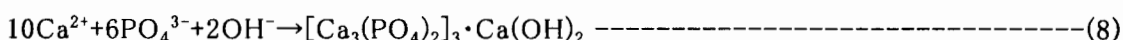
本実験を行う前に、Mg 硬度と清缶剤から生じた反応懸濁物を濾過しX線回析を行ったが、明確なスペクトルは得られなかった。おそらく、この反応生成物は非結晶の物質であるため、Mg 硬度の挙動があまり明確にされていない理由は、このようなことも原因しているものと思われる。このため、本実験では反応前後の溶液の分析からその反応懸濁物を推定した。これらの実験結果によって、本章では、従来のスケール成分と清缶剤の化学反応モデルの限界を明らかにし、Mg 硬度の挙動についても、その概要を明らかにすることができた。

第6章では、前章の成果に基づき、蒸化水を給水とするボイラ水のスケール成分とりん酸塩系清缶剤の新しい化学反応モデルを提示し、そのモデルに基づいて pH、 PO_4^{3-} 濃度、電気伝導率 EC の計算値を求め、第4章の混入海水をシミュレートした実缶実験データを利用し、その妥当性を確認した。

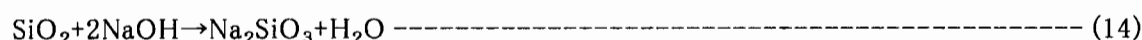
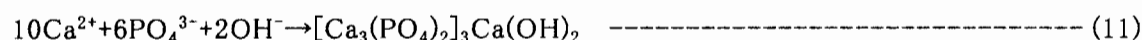
推定した新しいスケール成分とりん酸塩系清缶剤の化学反応モデルを次の式(1)～式(7)に記す。



新しい化学反応モデルでは、混入海水のように Mg に対して SiO_2 が極微量な場合は、式(1)、式(2)、式(4)、式(6)で表され、次のイオン反応式(8)(10)に集約できる。造水器の蒸化水のように、 SiO_2 が存在すれば、式(1)、式(2)、式(3)、式(5)で表され、イオン反応式(8)(9)に集約できる。そして、 SiO_2 の反応終了後、残りの Mg は式(4)、式(6)で表され、イオン反応式(10)により集約できる。従って、船用のボイラ水中では、 $[\text{Mg}]$ が $[\text{SiO}_2]$ より多いため、イオン反応式は以下の式(8)～式(10)に集約される。この場合、 PO_4^{3-} の消費は従来の化学反応モデル式(11)～式(14)で求められる値と比べ増加する傾向になる。



前章のオートクレーブを用いた実験では、pH11.0～pH11.5 では $n=1$ 前後であったが、今回の実缶実験のデータ解析では n 値は 0.3～0.5 となっていた。従って、 n 値についてはなお調べる必要があるが、pH11.0～pH11.5 の n 値のおよその範囲は上述のように 0.3～1 の程度といえる。



第7章、第8章では、前章までに明らかにしてきた船用独自の水質管理の特徴を基に、主ボイラ及びそのプラントの水質を理論解析することにより、船用主ボイラプラントの現状を調べる。

第7章では、船用主ボイラプラント水質管理とその自動化に関する基礎研究として、最近の主ボイラプラント(ドレン回収率 99%、主ボイラの平均ブロー率約 0.2%、補給水の塩分濃度 0.5ppm)の水質管理の現状を調査し、実船のデータ例に基づいて、不純物の混入と水質管理による主ボイラ水質(PO_4^{3-} と OH^-)の変化について理論解析した。得られた結果は以下のものであった。

- (1) 自動水質分析装置の排水がアトモスドレンタンクに回収される場合、pH センサーからの塩化物イオンは全塩化物イオン混入量の約 2%程度にすぎない。
- (2) 推定した補給水から持ち込まれる不純物の硬度成分及び SiO_2 により、ボイラ水中の OH^- : 0.284ppm (1.67×10^{-5} mol/L)、 PO_4^{3-} : 0.043ppm (4.49×10^{-7} mol/L)程度を減少させる。
- (3) 清缶剤 $\text{Na}_2.8\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ により発生する水酸化物イオンは、 PO_4^{3-} 濃度から化学反応式の第二解離までを考慮した理論計算式から推定できる。
- (4) PO_4^{3-} 及び OH^- の増減は清缶剤の注入及びボイラ水ブローによるところが大きく、海水の混入などのトラブルが発生しない限り、補給水から持ち込まれる不純物の影響は少ない。とくに PO_4^{3-} の消費量は清缶剤の投入量と比べ非常に微量である。
- (5) 正確な PO_4^{3-} 濃度の船内測定は非常に難しく、流通型 pH 自動分析計から PO_4^{3-} 濃度を推定する方が正確な値が得られる。

一部の陸用ボイラプラントでは水質管理の自動化が連続ブローの採用により実現されているが、現在のところ、船舶ではボイラ水を直接船外に自動連続ブローすることは安全上問題があり、考えられない。従って、水質管理の自動化を進める上で重要なことは、ボイラ水ブローによる水質の変化を正確に把握できるモニタリングシステムの構築、そのために流通型自動 pH 分析計の信頼性を今以上に向上させることである。

★第7章の補足説明★ 表7.3に示すように補給水量(Appb)の塩分濃度0.5ppmとして、その成分内容はシリカ SiO_2 含有量を0.1ppm、他の成分は標準海水のイオン濃度に比例するとした。しかし、実際の補給水（造水器の蒸化水）中のスケール成分の関係は、一般的に $\text{Mg} > \text{Ca} \approx \text{SiO}$ の関係がある。この環境下では第6章で記したように、ボイラ水中で Mg^{2+} は、全てが OH^- と反応するのではなく、 PO_4^{3-} とも反応する。もし、表7.3中のボイラ水(Cppb)の SiO_2 濃度を500ppb→15ppb ($\text{Mg}90\text{ppb}$, $\text{Ca}30\text{ppb}$ は同値)と実際に近い値にした場合、従来の反応式では適応できないので、著者らが提案した式(8)～式(10)を使用する。この場合、補給水から持ち込まれる硬度成分により $\text{OH}^-0.04\text{ppm}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}0.21\text{ppm}$ の減少になる（但し、式中の n 値はプラントにより求めなければならないが、上限値と考えて $n=2.5$ を採用）。

第8章では、前章に次いで、同じ船用主ボイラプラントの実船データを活用し、濃縮管理基準の対象項目である Cl^- 、 SiO_2 、EC と脱酸素剤ヒドラジン(N_2H_4)のプラントに及ぼす影響について解析することにより、現在の船用主ボイラプラントにおける許容濃縮倍数の決定要因について考察した。得られた結果は以下のようである。

対象プラントにおけるボイラ水の推定許容濃縮倍数は、 Cl^- :3,300、 SiO_2 :1,600、EC:65,000 であること、また給水の pH はブロー量に殆ど影響されないこと、 N_2H_4 の添加量は、下限値は給水の残留 N_2H_4 濃度管理値、上限値は給水の pH 上限値によって調節されていることが分かった。従って、船用主ボイラプラントの濃縮管理基準は、EC 及び N_2H_4 添加量には影響されず、溶解塩類(SiO_2 と Cl^-)濃度により決定されることになる。今回得られた結果では、連続ブローなどにより異なるが、必要最小ブロー量は現状のブロー量の1/3程度である。（ボイラ水のシリカの成分割合が不明なために、ここでは安全性を配慮して表8.2に示す通り、 $\text{SiO}_2 > \text{Mg}$ の関係にしている。実際には $\text{Mg} > \text{SiO}_2$ の関係にあると考えられるので、この場合、濃縮管理の対象物質が SiO_2 ではなく、 Cl^- になるために、必要最終ブロー量は現状のブロー量の1/6程度までも減少が可能となる。）なお、現在の船用主ボイラプラントにおいて、 N_2H_4 添加量が直接給水の pH 管理基準値に影響することや、最近の船用主ボイラプラント（とくに熱交換器）の材質向上を考慮すれば、pH の管理基準上限値の見直しが必要である。また、反応生成物質であるヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外は分散あるいは水溶性物質であるので、スラッジ生成割合は極めて低い。そのため、スラッジ排出目的で施行されるボトムブローは極めて低い頻度で施行しても問題ないと考えられる。今回の水質解析において得られた船用主ボイラプラントの水質の特徴について以下に記す。

- ① ヒドラジウムイオン(N_2H_5^+)を理論的に推定することは困難である。
- ② ヒドラジン投入による水酸化物イオン濃度の上昇はアンモニウムイオン(NH_4^+)に依存するところが大きく、とくに給水の pH はアンモニア(NH_3)により上昇している。
- ③ ボイラ水と給復水の NH_4^+ の理論値と測定値を正確に求めれば、主ボイラプラントにおける NH_3 ガスの漏洩比率を把握でき、給復水中の pH を理論的に推定することができる。

- ④ 給水のECは NH_4^+ に依存するところが大きい。(対象船では、給水のEC計はH型のカチオン樹脂を通して給水中の NH_4^+ の影響を取り去り、微量の海水混入などを検知する目的で設置されていた。)
- ⑤ ボイラ水のECは、ほとんど清缶剤から発生するECを示している。

第9章では、一部の陸用ボイラプラントの水質管理の自動化が連続ブローの採用により実現していることを重視し、船用ボイラプラントへの連続ブローシステムの導入を提案する。そのために、第7章と第8章の船用主ボイラプラントの水質解析の結果から、造水器を用いたボイラブロー水の再生システムを考案し、その可能性と問題点について解析する。

これにより、同再生システムの利点とシステム構築のための課題が明らかになり、またボイラブロー水は造水器給水(海水)に比べ非常に上質であるため、造水器給水として使用できる可能性の大きいことが分かった。同再生システムの構築によりボイラ水の連続ブローが可能になれば、pH及びECを連続監視しながら、ボイラ給水流量に比例した薬品注入及びボイラ水排出制御の可能性が高まり、図 9.6 に示すような非常にシンプルな自動ボイラ水質管理を可能にすることができる。この自動ボイラ水質管理システムはEC及びpHセンサーを制御でなく、監視にのみ使用するので、システム全体の信頼性が確保できる。連続ブローシステムの構築は、船用主ボイラだけでなく、今後の船用補助ボイラの水質管理の自動化を図る上で非常に重要な位置づけになるものと確信する。

以上のように、本論文は、船用ボイラの水質管理の自動化を念頭に置き、船用独自の水質管理の調査研究を進めたもので、主に次の成果を得ることができた。

- 船用と陸用の水質管理の相違を指摘し、船用独自の補助ボイラ水質管理基準を提案することにより、補助ボイラ水質管理の特徴を明確した。
- 水質管理の理論的根幹をなすスケール成分と清缶剤の化学反応モデルについて、従来のモデルは船用に対しては適切でないことを明らかにし、新しい反応モデルを提示、その妥当性を実験で確認した。
- 最近のLNG船の水質管理データを理論解析することにより、主ボイラのボイラ水の許容濃縮倍数(ブロー率)及び同プラントの水質管理の特徴を明らかにした。
- 船用ボイラプラントの水質管理の自動化に関して、連続ブロー再生システムを組み込んだ船用独自の水質管理システムを提案した。

今後、ボイラ水質管理の自動化のため、第9章で記した「造水器を用いたボイラブロー水の再生システム」の構築を課題として研究を進めていくつもりである。

—研究に使用した実験装置—



図 10.1 混入海水によるボイラ水質の挙動調査の実験
(第3章・第4章の実験装置)



図 10.2 ボイラ水中の Mg 硬度の挙動調査の実験
(第5章の実験装置)



図 10.3 造水器を利用したボイラブロー水再生システム構築のための実験
(第9章の造水器)

本研究に関わる発表論文

本研究に関連した発表論文の一覧を以下に記す。なお、同論文等に部分的に関連するものを含む。

第2章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一：船用補助ボイラ計画値の動向とその特徴，日本船用機関学会誌（技術資料），第27巻第8号，pp614-623，1992.
- (2) 伊丹良治・西川榮一：船用補助ボイラの現状調査，日本船用機関学会誌（技術資料），第28巻第12号，pp783-792，1993.
- (3) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義：船用補助ボイラ給缶水管理の現状と信頼性向上のために，日本船用機関学会誌（シンポジウム），第29巻第2号，pp187-194，1994.
- (4) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義：船用補助ボイラの水質管理基準値について，日本船用機関学会誌（技術資料），第32巻第4号，pp278-284，1997.

第3章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義・北村為博：海水混入によるボイラ水質の変化，日本船用機関学会誌（有審査論文），第28巻第6号，pp356-365，1993.

第4章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義・金子一郎：混入海水によるボイラ水質の変化(2)，日本船用機関学会誌（有審査論文），第30巻第5号，pp405-411，1995.
- (2) Y.Itami・M.Umeda・E.Nishikawa: Change of Boiler Water Quality by Mixing of Sea Water, Conference papers of the 3rd International Marine Engineering Conference, CSNAME, Shanghai China 1996, pp3.8.1-3.8.7, 1996.

第5章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・鎌田達佳・森田駿樹・福田勝哉・梅田雅義：船用低圧ボイラ水中におけるMg硬度の挙動，日本船用機関学会誌（有審査論文），第33巻第10号，pp759-763，1998.
- (2) 伊丹良治・西川榮一：低圧（船用）ボイラの水処理の現状と信頼性向上のために，日本ボイラ協会誌ボイラ研究（有審査論文），第292号，pp5-13，1998.

第6章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義：スケール成分とりん酸系清缶剤の化学反応モデルの推定，日本船用機関学会誌（有審査論文），第34巻第10号，pp667-672，1999.

- (2) 伊丹良治・西川榮一:ボイラのトラブルシューティング改善のために, 日本船舶機関学会誌(技術資料), 第 35 巻第 9 号, pp618-623, 2000.
- (3) Y.Itami・E.Nishikawa・M.Umeda: New Proposal for Chemical Reaction System of Scale Components and Water Treatment Chemicals of Phosphate/Alkali Type in Marine Boilers, Proceedings of the 6th International Symposium on Marine Engineering, ISME, Tokyo 2000, TS-31, pp189-193, 2000.

第7章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・道脇俊之:船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (I) —不純物の混入と水処理によるボイラ水質の変化—, 日本マリンエンジニアリング学会誌(有審査論文), 第 38 巻第 9 号, pp107-115, 2003.

第8章 関連

- (1) 伊丹良治, 西川榮一:船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (II) —ボイラ水の濃縮管理基準と脱酸剤のプラントに及ぼす影響について—, 日本マリンエンジニアリング学会誌(有審査論文), 第 38 巻第 10 号, 2003.
(掲載予定)

第9章 関連

- (1) 伊丹良治・西川榮一・梅田雅義:船用補助ボイラにおける給缶水管理の自動化の見通し, 日本船舶機関学会誌(技術資料), 第 30 巻第 12 号, pp869-876, 1995.
- (2) 伊丹良治・西川榮一:船用タービンプラント水質管理とその自動化に関する研究 (III) —ボイラブロー水の船外排出の廃止と再生の提案—, マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, MESJ第69回(平成15年秋季) pp89-92, 2003.

謝 辞

本研究遂行するにあたりお世話になりました次の方々に心から感謝の意を表します。

最初に、本研究の機会を与えてくださり、10年に及ぶ本研究活動の継続を支援いただき、また終始ご好意あふれるご指導とご鞭撻を賜りました神戸商船大学機関システム工学講座西川榮一教授に心から感謝いたします。

本研究の前半における主な研究成果「船用補助ボイラ水中のスケール成分と水処理薬品の化学反応モデルの推定」に際して、西川榮一教授を始に、当時、神戸商船大学原子力システム工学講座教授森田駿樹・助教授福田勝哉・修士学生鎌田達佳、また栗田工業(株)薬品事業部技術一部ボイラ用水課課長金子一郎、及び大阪ボイラー製作所技術部技術科課長梅田雅義の諸氏に研究に関するご便宜と指導を賜りました。また、船用補助ボイラプラントの水質管理の情報収集につきましては、日本マリンエンジニアリング学会、エネルギー研究委員会、ボイラ研究小委員会の委員に多大なご援助を受けました。それらのご好意に対し、深く感謝いたします。

本研究の後半における主な研究成果「船用主ボイラプラントの水質解析と水質管理の自動化システムの提案」においては、西川榮一教授を始に、神戸商船大学学生道脇紀之、栗田工業(株)CSD 技術開発部ボイラ技術課内田和義の諸氏に論文作成においてご協力を賜りました。また、船用主ボイラプラントの水質解析の基となる貴重な実船の水質管理データを提供下さった川崎汽船(株)LNG 船工務チームとアルレイヤーンの機関長士に、記して謝意を表します。

最後に、本論文作成に際して、神戸商船大学機関システム工学講座・西川榮一教授・杉田英昭教授・西田修身教授、原子力システム工学講座教授福田勝哉には、貴重なご教示と綿密な校閲をいただきました。深く感謝いたします。