脱着法による水の脱酸素防食*

P. A. Akol'zin**

緒 言

P. A. Akol'zin および V. V. Glushenko¹⁾ によって提唱された水の脱酸素のための脱着法の本質は次のようなものである。

いまある容器の中に $c \text{ mg/l}$ の酸素を含む水の容積 v_1 と酸素を含まない気体の容積 v_2 があるときその系は最初は液相、気相間の酸素の分配の関係では平衡状態にはない。そこで水に含まれている酸素は気相に拡散を始める。その拡散過程は $\text{O}_2 (\text{気相}) \rightleftharpoons \text{O}_2 (\text{液相})$ の平衡状態が確立されるまで続くであろう。それによって酸素は Henry の法則に従って水と気体の間に分配される。

$$c_k/p = k_1 \dots\dots\dots (2.11)$$

c_k : 水の残存酸素量 mg/l

p : 気体の酸素分圧 mmHg

k_1 : Henry 定数, 最も实际的に重要な温度に対する値を表 2.5 に示す。

表 2.5 温度変化に対する定数 k の値

水 温 (°C)	k_1	O_2 1 mol の容積 (l)	k_2	$k=k_1k_2$
10	0.071	23.2	0.55	0.039
20	0.058	24.0	0.57	0.033
30	0.050	24.9	0.59	0.030
40	0.045	25.6	0.61	0.027
50	0.040	26.5	0.63	0.025

既知の状態でのこの方法による水からの酸素の脱着は非常に効果的であるということはすでにわかっており、このように脱酸素された水はボイラ給水やその他の熱技術的に用いることができる。

脱着過程の済んだ後のの水の中に残っている酸素の量は計算によって求められる。すなわち次のような関係が酸素分圧 p と気体中の酸素濃度の間に成立する。

$$p = c_2 k_2 \dots\dots\dots (2.12)$$

c_2 : 気体中の酸素濃度 mg/l

k_2 : 換算因子 = $769 v/32,000$

最後の式で v は各温度において 760 mmHg における酸素 1 mol の容積を litre で表わしたものである。

(2.11), (2.12) 式より

$$c_k/c_2 = k_1 k_2 = k \dots\dots\dots (2.13)$$

v_1, k_2 および k の値は表 2.5 に示す。

この系の酸素に対する物質収支をみれば水中の酸素含

有量 c は

$$c = [(c_k v_1) + (c_2 v_2)]/v_1 \dots\dots\dots (2.14)$$

で与えられる。(2.13) 式より c_2 の値を代入すれば脱酸素された水の最終的な酸素含有量 (c_k) の計算に対して次式が得られる。

$$c_k = c/[1 + (1/k) \cdot (v_2/v_1)] \dots\dots\dots (2.15)$$

図 2.15 脱酸素度と水/気体容積比との関係 ($c=6 \text{ mg/l}$, $t=40^\circ\text{C}$)

図 2.16 脱酸素度と水温との関係

図 2.17 脱酸素度と初期酸素含有量との関係 ($t=40^\circ\text{C}$, $v_1/v_2=3$)

2.15~図 2.17 に示す。曲線は異なった方法によって得られた c_k の値に対してよく一致していることを示している。

$v_2/v_1 > 5$ に対してはたとえ水を加熱しなくても上述の方法は酸素含有量を腐食防止に関して十分受けいれられる値の 0.03 mg/l まで減少させることができる。

本質的には脱着法による脱酸素の効果は液体に混合される気体の性質によるものではない。

この方法の实际的な施行においてはまず脱酸素を行な

* 訳者: 清水義彦 金属材料技術研究所

** 本報告は著者が「ボイラ用金属の腐食」(Gosenergoizdat, Moscow, 1957) として発表したものの抜萃を J. Jackson (Chemical Engineering Services, Imperial Industries, Ltd., London) が英訳したものである。
(原文) Corrosion Prevention by the Deoxygenation of Water by the Desorption Method. Corrosion, Vol. 16, No. 4, 178 t~180 t (1960) Apr.

う水は酸素を含まない気体と混合される。すると水中に溶解している酸素の気体中への拡散によって水の脱酸素は必要な度合まで行なわれる。拡散過程の終了の後に気体と酸素は自動的に水より取り除かれ、再生されて再び系に戻される。気体の供給とその水との激しい混合は噴出器で行なわれる。そして気体と水との混合物から気体と水（脱酸素済）の分離は特別な装置すなわち脱着器で行なわれる。また気体の再生は反応器で行なわれる。

脱着法による脱酸素の最も簡単な型式の要部は図 2-18 に示す。まず脱酸素の行なわれる水は 3~4 atm の圧力で閉回路で連続的なガス循環を保つジェット噴出器（気体/水噴出器）の中に供給される。脱酸素の過程は気体と水とのエマルジョンの生成を伴う激しい混合の結果と

図 2-18 脱着装置

して本質的にはジェット噴出器中で行なわれ、この過程は脱着器の中で終了する。気体と接して入ってくる水はある気体成分（それは給水中には全く含まれていないか、あるいはあったとしてもごく微量であるが）に富んでくる。水を脱酸素へ導びく拡散的移行は分離器の中へ気体/水の混合体を通して行なわれ、そこで気体は水と分離され、脱酸素された水は脱着器の円筒部分によって作られた還状部分を通して脱酸素された水のタンクの中へ、あるいはポンプへ供給される。

酸素に富み、そして分離された気体は木炭あるいは鉄の充填物で満たされ、気密にした炉でできている反応器の中へ通される。この物質の加熱は電気的、あるいは煙道ガスで行なわれる。水より分離された酸素の、一酸化炭素の生成を伴う化学的な反応は 800°C かそれ以上の温度まで加熱されている木炭と気体との接触の結果として行なわれ比較的低温では主成分は CO_2 である。ここで脱酸素された気体は再び噴出器に通される。

このように酸素の除去に消費されるただ一つの物質は木炭であり、それは数ヶ月間連続的な脱酸素を行なうに十分な量が供給される。この反応器の表面積は小さいため周囲の媒体への熱損失は無視し得る。また気体によって水に与えられる熱は水が熱技術的に用いられるので完全に利用できる。高温気体との接触によって脱着器内の水は約 0.5°C 加熱される。鉄の充填物を満たした反応器の中でも気体の脱酸素は効果的に行なわれる。

噴出器に入る脱酸素用気体は本質的には空気中の窒素であることは注目すべきである。はじめに装置の系を満している空気は操作の始めの数分間で反応器中の木炭、あるいは鉄の酸化によって除去されるので系を起動前、あるいは運転中に特別に気体を満してやる必要はない。また系が閉回路のため固体の還元剤の供給は水より分離した酸素と化合するに必要な量だけ自動的に行なわれる。

実験結果では脱酸素の効果はただ設計された装置と、その装置の容量によるもので、たとえばこの型の装置は 1~100 t/hr かそれ以上の容量で、現在工業的に成功裡に操業中である。

図 2-19 噴出器の水圧と脱酸素度との実験的關係

い水 ($t = 25^\circ\text{C}$) を供給しても酸素含有量を 0.03 mg/l (ボイラに常用) まで安全に減少させることが可能である。圧力を増加して脱酸素の効果を改善することは v_2/v_1 を増加することからきている。

図 2-20 噴出器の水圧と脱酸素度との理論的關係

一定の圧力で水の温度を高めて脱酸素効果の増加は脱着現象の下にある拡散過程の激しさの増加によるものと考えらるべきである。これは図 2-21 より明らかなように上述の關係が各圧力で示され、非常に効果的な脱酸素が非常に低い温度 (5~10°C) でも得られている。しかしながらこのために噴出器では 10~20 atm の水圧が必要である。

反応器の操作に適する温度条件の選択は反応器に入る気体の完全な脱酸素を達成するのに非常に重要であり、この実験は木炭、コークス、無煙炭および鉄をつめた反

実験的に求めた脱酸素の効果と噴出器での水圧との關係を図 2-19 に示す。脱酸素の効果の大きな低下は水圧が約 1.5~2 atm になると起きてくる。3 atm 以上ではたとえ噴出器に冷たい

の増加した気体流量の結果によるものである。脱酸素度と噴出器での水圧との理論的な關係は (2-15) 式より得られ、これは図 2-20 に示すように実験値とはよく一致する。

図 2-21 圧力変化に対する脱酸素度と水温との関係

図 2-22 脱酸素度と加熱反応器の気体温度との関係

応器で行ない、その結果は図 2-22 に示すように酸素に関しては木炭が極端に高い反応性を示している。この還元剤は 500~600°C でも反応器に入る気体を完全に脱酸素する。同様の結果を鉄の充填物で得ようとするれば約 950°C まで熱する

図 2-23 反応器中の気体の滞在時間と温度との関係

ことが必要であり、無煙炭では 900°C、コークスでは 600°C が必要である。脱酸素に対する反応器の効果は脱着器より入ってくる気体の反応器中での滞在時間によって決められ、この関係を図 2-23 に示す。

図 2-24 脱酸素度と脱着器内の水位との関係 (t=40°C)

脱着器中での水位の脱酸素度に対する効果は図 2-24 に示すようにごく少ない。しかしながら装置からでていく水の酸素含有量は脱着器中での最小の水位では最大るときよりもわずかに増加している。また吸収器中の水位の増加は噴出器に入る気体の量を減少させるが、これは脱着器中の水頭の増加による付加抵抗の増加によるものである。これはまた脱酸素効果の減少の原因でもある。

図 2-25 脱酸素度と混合器中の水と気体の接触時間との関係

図 2-25 に示すように脱酸素効果は水と気体との接触時間に直線的に影響される。

以上の新しい水の脱酸素法の研究室および工業化試験の研究はこの型の工業的な装置の設計の基礎資料を与えている。

文 献

- 1) P. A. Akol'zin & V. V. Glushenko: Operation of Equipment for the Desorption Deoxygenation of Water by the VTI Method. VTI Information Letter, No. 1954-6, 1954

新刊紹介

W. Wiederholt & J. Elze: "Taschenbuch des Metallschutzes, aktiver und passiver Korrosionsschutz der Metalle"

120×165 mm, 900 ページ, 1960, DM 78

発行所: Wissenschaftliche Verlag., Stuttgart, Germany

本書は金属防食の便覧として編集されており、次の各

章のもとに多数の項目にわたっている。

金属腐食の基礎事項, 金属の腐食挙動, 積極的防食方法, 消極的防食方法, 耐食試験と防食性能試験, 文献等。

"Anti-Corrosion Manual" 3rd Ed.

8 1/4"×11", 398 ページ, 1960, £ 3-3-6

発行所: Corrosion Prevention and Control, 97 Old Brompton Rd., London S. W. 7, England (H. S.)