最近の循環冷却水処理について

山 本 大 輔

*栗田工業株式会社総合研究所

Modern Cooling Water Treatment

Daisuke Yamamoto*

*Kurita Water Industries Ltd. Kurita Central Laboratories

The history of open recirculating cooling water treatment and recent “Alkaline Treatment” were described. In high concentration of Ca-hardness and M-alkalinity solution, CaCO_3 deposition was controlled by the addition of scale inhibitors such as phosphonates or poly-electrolytes and the corrosion of mild steel was also prevented by small amount of PO_4 .

1. 緒 言

我が国における冷却塔循環水の水処理の歴史は、1960年当時、石油化学の発祥とともに始まり、幾多の変遷を経過してきた。すなわち石油化学工業の発展は、プラントの大型化および操業率の向上をめざし、これに対応するために水処理薬剤は効果の追求が行われた。次いで水資源を有効に利用しようという見地から、循環水の濃縮倍数を高く保つ、いわゆる高濃縮運転が普及し、さらに最近では、環境汚染防止対策の上から、水処理薬品の選定にも充分な配慮がなされなければならなくなっている。

ここでは循環水の水処理、とくに腐食およびスケール生成の防止に焦点をあて、その発展の歴史について解説するとともに、最近普及しつつある循環水の“アルカリ処理”について、実験例をもとに少し詳しく紹介したい。なお本稿と関連して、鈴木¹⁾の解説を参照していただきたい。

2. 循環水処理の歴史

鈴木¹⁾は、インヒビターおよび関連技術の発展の歴史を、日本およびアメリカと対比させ、研究開発の終了点でとらえて年表としてまとめているが、ここでは年代を追って、実際にどのような処理が行われたかについて述べたいと思う。

2.1 1960~1965 年

1960年当時、すなわち石油化学の誕生の頃は、まだプラントの規模も小さく、一過式の冷却方式を採用して

いる工場が多かったが、冷却塔をもち循環方式を採用している場合には、濃縮倍数も 1.5 倍程度と低く、インヒビターとしてはポリリン酸塩系のものが使用されていた。ポリリン酸塩は、金属に対するキレート力や析出抑制能が強いなど、水処理薬剤としてすぐれた特性があることは古くから知られており、また亜鉛、カルシウムおよびニッケルなどの二価金属が共存すると、すぐれた防食効果を発揮するという実験結果²⁾をもとに、我が国ではヘキサメタリン酸ナトリウムと亜鉛塩を併用する方法が一般に採用されていた。しかし当時は、①インヒビターの濃度、添加方法や制限水質を規定する使用基準が明確に定められていなかったため、インヒビターの特性を十分に発揮させえなかったこと、②スライムコントロールやスケール生成防止技術が未熟であったため、スライムやスケール付着に起因して発生する二次的な腐食をインヒビターの効果の不十分さと評価されたなどの理由から、ポリリン酸塩系インヒビターの評判は、必ずしも芳しくなかった。

その後、石油化学工業はスケールメリットを求めて、プラント規模は大型化し、また操業率を高める方策が進められ、それにともない水処理薬品も、いっそう効果の高いものが要求されるようになった。

このような状況に対応するために、クロム酸塩系インヒビターの検討が行われた。クロム酸塩はポリリン酸塩と併用すると、水質や運転条件による効果の変動が少く³⁾、卓越した効果を示すことが認められ、またスライムコントロール技術も進歩して、この種のインヒビターの利用は、1965年頃までに急速に広まっていった。

2.2 1966~1970 年

* 〒240 横浜市保土谷区仏向町 1723 (1723, Bukkocho, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan)

工業の拡大とともに地域によって、工業用水は不足する傾向を示し、また循環冷却水の排水に含まれるクロム酸塩による環境汚染が問題となり、循環水の処理方式について見直しが必要になってきた。

工業用水を節減するために、循環水の排出量を減少させる、いわゆる高濃縮循環水処理が検討されるようになった。高濃縮循環水処理を行うと、循環水中のカルシウムイオンや重炭酸イオン(Mアルカリ度)が高くなり、熱交換器など水温の高い部分では炭酸カルシウムスケールの生成による伝熱障害の問題が発生する。また高濃縮処理の条件では、循環水中におけるインヒビターの滞留時間は長くなり、ポリリン酸塩のように化学的に安定でない物質を使用することには問題がある。

そこで炭酸カルシウムスケールの生成を防止するために、循環水に酸を添加してMアルカリ度を低下させ、pHを6.5~7.0程度に調整する方法が取られ、またインヒビターとしてクロム酸塩〜亜鉛塩系のものが採用されるようになった。このインヒビターはとくに伝熱面で顕著な効果を示すことが知られている⁴⁾。

高濃縮循環水処理は、水使用量を節減するために開発されたが、排出量を減少させて運転することから、排出するクロム酸の総量を低減させ環境汚染防止対策上も利点があり注目を浴びるところとなった。たとえば2倍濃縮と5倍濃縮の運転では、排水の量は1/6~1/10程度となり、排水中に含まれるクロム酸塩をイオン交換樹脂で回収する方法⁵⁾や還元処理する方法も実用の対象となるようになった。

2.3 1970~1974年

1970年4月、環境基準に Cr^{6+} は0.05 ppm以下と定められ、さらに排出基準で排水中の Cr^{6+} は0.5 ppm以下と規制されて以来、インヒビターとしてクロム酸塩系のものを使用することは事実上困難となった。そこで多くのプラントで、非クロム酸塩系インヒビターへの転換が積極的に検討されたわけである。初期においては、リグニンスルホン酸など天然有機化合物を主剤とするものなど、多品種のものが検討の対象となったが、それらの大部分は効果が不十分であったため、残されたものは過去に使用されたポリリン酸塩系インヒビターの見直しという形で非クロム酸塩への転換がはかられていった。この時代では、1960年当時と比較すると使用基準も明確になり、不測のトラブルを起こす事例は少なくなったものの、ポリリン酸塩の性能的限界として高温部におけるリン酸カルシウムスケールの生成が課題として残された。またポリリン酸塩は加水分解してオルソリン酸になるため、滞留時間の長い高濃縮処理には不適當であり、高濃縮に耐える非クロム酸塩による処理法の開発が強く要望された。

2.4 1975~1976年

最近になってリン酸カルシウムの析出抑制に顕著な効果を示すスケール防止剤が開発されて、さきに述べたポリリン酸塩系インヒビターを使用して問題となった高温部におけるスケール生成の問題は、ほぼ解決されるようになった。

一方高濃縮循環水処理の方法としてアルカリ処理が実用期に入っている。少量のポリリン酸塩が炭酸カルシウムの結晶析出を抑制することは古くから知られていたが、①濃縮倍数の低い場合には、炭酸カルシウムスケール生成の障害は、ほとんど起こらないこと、②また炭酸カルシウムの析出が問題となるような高濃度の系では、ポリリン酸塩の加水分解率が高くなるため、これをスケール防止剤として適用することには問題があるなどの理由から、ポリリン酸塩をスケール防止剤として実用的な利用に関する検討はあまり行われていなかった。しかし近年になってポリリン酸塩と類似した特性を有し、しかも化学的に比較的安定なホスホン酸が開発され、冷却水処理剤としての適用研究が行われるようになった。

従来は高濃縮循環水処理を行う場合、循環水のpHを弱酸性に保ち、インヒビターを添加することによってスケールおよび腐食障害に対処していた。これに対してアルカリ処理すなわち、pH制御を行わずに濃縮倍数を上昇させて循環水を弱アルカリ性とし、むしろ炭酸カルシウムの析出が可能となる水質とし(このような水質では、金属は腐食しにくい)、炭酸カルシウムの析出をホスホン酸および高分子電解質で抑制する方法が注目されはじめた。以下にアルカリ処理に関する実験例のいくつかを挙げ解説する。

3. アルカリ処理⁶⁾

3.1 炭酸カルシウム析出の抑制

Fig. 1はカルシウム硬度および重炭酸イオン(Mアルカリ度)がそれぞれ250 ppmの溶液にホスホン酸および高分子電解質*を添加した場合の炭酸カルシウム析出抑制率を示したものである。このような高濃度のスケール成分を含む溶液に、少量の析出抑制剤を添加したとき、析出が抑制される現象を一般にthreshold効果と呼んでいるが、抑制機構についてはまだ充分には解明されていない。しかしFig. 2およびFig. 3に示すように、抑制剤無添加の場合と比較して、完全抑制領域以下の添加濃度で析出する炭酸カルシウムの結晶は大きな歪を受けており、結晶の析出過程で炭酸カルシウムの表面へのホスホン酸または高分子電解質の吸着が結晶の成長を阻害するのではないかと考えられる。

* 商品名クリゼット S-110

3.2 濃縮水中における軟鋼の腐食

横浜市水およびこれを5倍に濃縮した水の腐食性の差異を調べるために回転円板法による腐食試験を行った。

Fig. 1. スケール抑制剤による CaCO_3 析出抑制効果

Fig. 2. スケール防止剤無添加の場合に生成する炭酸カルシウム

Fig. 3. スケール防止剤を微量添加した場合に生成する炭酸カルシウム

試験液の組成を Table 1 に、試験結果を Fig. 4 に示す。

横浜市水の場合には、軟鋼の腐食減量は日数の経過とともに直線的に増大し、20 日間で約 $5,000 \text{ mg/dm}^2$ (250

表 1 横浜市水および濃縮水の水質分析値

	横浜市水	濃縮水
pH	7.4	8.2
導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	282	928
M アルカリ度 (ppm as CaCO_3)	42	248
全硬度 (ppm as CaCO_3)	70	351
カルシウム硬度 (ppm as CaCO_3)	46	258
塩素イオン (ppm)	19	71
硫酸イオン (ppm)	24	257
シリカ (ppm)	21	41

Fig. 4. 軟鋼の腐食に及ぼす水質の影響

Fig. 5. 横浜市水および濃縮水中における軟鋼の腐食速度と水温の関係

mg/dm²・day) の腐食を示したのに対し、5倍濃縮水では、時間の経過とともに腐食は抑制され、20日間の腐食減量は約 600 mg/dm² (30 mg/dm²・day) となった。またこの場合、試験液のカルシウム硬度および M アルカリ度は、それぞれ約 100 mg 減少したことおよび腐食試験後の試験片を塩酸に浸漬して脱錆すると激しく発泡し、炭酸ガスを発生することから、濃縮水中では試験片表面に炭酸カルシウムが析出し、その結果として腐食が低減したと思われる。

この結果の実用面への適用法について考察してみる。まず冷却系全体に用水を満たし運転が開始されるが、冷却水の濃縮は徐々に起こるので、この過程で腐食は進行すると考えられる。濃縮倍数が十分高くなり、腐食が軽減するに到るまでの過渡期間の腐食を抑制するために、インヒビターの基礎投入が必要になる。

次に回転電極装置を用いて、軟鋼の腐食速度に与える温度の影響を調べた。Fig. 5 に示したように横浜市水(浸漬 24 時間後) および浸漬 1 時間後の 5 倍濃縮水の場合、腐食速度は温度によって影響されることがわかる。これに対して浸漬 24 時間後の濃縮水中では、25~60°C の範囲で腐食速度の変化はほとんど認められず、また前 2 者と比較してその値も小さいことがわかった。これは Fig. 4 に示したように、濃縮水の場合でも、初期にはかなりの腐食があるが、時間の経過とともに腐食速度が減少することと良く一致している。

次に回転速度を変化させた場合、Fig. 6 に示すように濃縮水中における軟鋼の腐食速度は、浸漬 1 時間後の測定では、回転速度の平方根に比例して著しい上昇が見られたが、浸漬 24 時間では回転数による影響をあまり受けなかった。

以上の結果から、横浜市水中における軟鋼の腐食速度

Fig. 6. 濃縮水中における軟鋼の腐食速度と電極回転速度の関係

は、カソード反応物質である溶存酸素の溶液中における拡散速度に律速されているものと考えられた。一方濃縮水中における軟鋼の腐食は、浸漬の初期段階では、横浜市水と同様に、溶存酸素の溶液中における拡散に律速されて進行するが、時間の経過とともに温度にも回転数にもあまり影響を受けない状態に到る。これは軟鋼表面上に炭酸カルシウムなど、腐食を抑制する沈殿皮膜が形成され、反応の律速過程が反応物質の溶液中の拡散から、沈殿皮膜内の拡散に変化したとして説明できる。

3.3 濃縮水中におけるインヒビターの効果

カルシウム硬度および M アルカリ度をそれぞれ 250 ppm に調整した試験液およびこれに炭酸カルシウム析出抑制剤として高分子電解質を添加して軟鋼の腐食減量の経時変化を求めた。Fig. 7 に示すように高分子電解質を含まない場合には、先に示した横浜市水の 5 倍濃縮水の場合と同様に、時間の経過とともに腐食速度が減少することがわかる。

これに対して高分子電解質を添加した試験液では、腐食減量は時間の経過とともに直線的に増加してゆく。この結果は、腐食性の弱い高硬度、高 M アルカリ度の試験液を用いても、炭酸カルシウムの析出を抑制すると腐食性は増大することを示している。しかしこのような溶液でも、インヒビターを併用添加により腐食速度を低減せうる可能性があると考え、カルシウム硬度および M アルカリ度を種々の濃度に変化させ、これに高分子電解質およびリン酸系インヒビターを添加して腐食試験を行った。Fig. 8 はカルシウム硬度、M アルカリ度が低い場合(ともに 50 ppm)、腐食を抑制するためには 9 ppm の PO₄ を必要としたのに対し、カルシウム硬度、M アルカリ度が高くなるに従って PO₄ 限界濃度は極度に低下

Fig. 7. 軟鋼の腐食に及ぼす高分子電解質の影響

Fig. 8. リン酸系インヒビターの防食効果に及ぼす
Ca 硬度, HCO_3^- の影響

することを示している。

以上の結果から、循環水の濃縮倍数を高く保ち、炭酸カルシウムの析出を高分子電解質あるいはホスホン酸で抑制し、また低濃度リン酸イオンで腐食を抑制することが可能である。

4. 結 言

我が国における冷却塔循環水処理の歴史は、その初期

において効果と経済性の追求が行われてきた。その経過として高濃縮冷却水処理用のインヒビターとしてクロム酸～亜鉛系のものが完成されたわけであるが、環境汚染防止対策として高濃縮用非クロム酸塩系処理への転換が強く要望されてきた。ホスホン酸および高分子電解質が高濃縮水中において炭酸カルシウムの析出を抑制することおよび少量のリン酸が、このような条件下で腐食抑制効果を示すことが明らかになった。従来のポリリン酸塩系インヒビターは、通常 10～15 ppm (as PO_4) の濃度で使用されていたのに対し、この方法では数 ppm で処理が可能であり、しかも排出水量を従来法の 1/2～1/4 にすることができることから、環境汚染防止上はもとより資源の有効利用上有意義なものがあると考えられる。なおこのアルカリ処理法は、多くのプラントに適用され、長いものは3年の実績を有し、いずれもが実験室で得られたデータと同様の結果を示していることを付記する。

文 献

- 1) 鈴木 隆: 防食技術, **23**, No. 4, 197 (1974).
- 2) 竹内康三: 防蝕技術, **8**, No. 4, 5 (1959).
- 3) 鈴木 隆, 中川二郎, 村野寛治, 山本大輔: 防蝕技術, **17**, No. 8, 322 (1968).
- 4) 山本大輔, 鈴木 隆, 守永日出夫: 防食技術, **24**, No. 6, 283 (1975).
- 5) 山本大輔, 矢部江一, 安倍 脩, 織田信博: 石油学会誌, **18**, No. 4, 284 (1975).
- 6) D. Yamamoto, T. Suzuki: Proceedings of 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors (1975).