開放循環冷却水系のスケーリング特性

森 若 美代子*, 野 村 英 子*

*近畿ビルサービス株式会社研究室

Characteristics of Scaling in Open Cooling Systems

Miyoko Moriwaka* and Hideko Nomura*

*Kinki Building Service Ltd., Research Laboratory

This paper describes characteristics of scaling mechanism in open cooling systems. The results obtained are summarized as follows: 1) Scaling of total hardness is closely related to that of silica; the probability for total hardness scaling is in inverse proportion to a value of total hardness/silica in make-up water. 2) Scaling mechanism has tow types. When total alkalinity is low, deposition of magnesium silicate dominantly occurs and high total alkalinity of make-up water acelarates scaling of calcium and then silica may act as a catalyst to the deposition of calcium carbonate. 3) Scales abundant in silica and magnesium cause less troubles, while calcium rich scales detriorate heat-exchange performance. 4) Calcium carbonate deposition does not occur in cooling water of positive Langelier index (with total hardness as high as 500 mg/l), if total alkalinity is low. Scaling in low alkalinity water is due to the synergism of hardness and silica, while in high calcium hardness and total alkalinity water calcium carbonate deposition occurs in accordance with Langerlier's expression.

1. はじめに

近年, 上水水質が年々悪化し¹⁾, また大都会での水不足も深刻となってきたり, 開放循環冷却水系の運転管理も腐食・スケール障害を起こさず, なおかつ, 節水・省エネルギーという社会的ニーズを満たす方法でなくてはならない時代となっている。

開放循環冷却水系での障害は, 冷却塔での冷却水の蒸発に伴い濃縮による塩分濃度の増加と遊離炭酸の大気中への散逸で pH がアルカリ性となるので, 熱交換器のスケーリング障害が最も一般的である。

現在, 無処理の冷却水系で析出するスケールは, 炭酸カルシウムといわゆるシリカとに分類されている。炭酸カルシウムの析出については, 目安として Langelier 係数が用いられていて, これは水中の炭酸カルシウムの溶解, 析出に関する化学的平衡状態をもとに理論的に出さ

れたものである。

水中の溶存炭酸カルシウムの析出傾向は, 次式の平衡でどちらに傾くかで判断する。

スケール性 腐食性

Langelier 飽和指数 (I_s)

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

ここで

pH: 実際の水の pH

pH_s : 採試水と固体の炭酸カルシウムが共存する平衡 pH 値

すなわち, 実測値の水の pH から理論値の水の pH を差し引いて, その正負によりスケール生成か腐食性の傾向にあるかを推定するものである。

$I_s > 0$ のとき スケール傾向

$I_s < 0$ のとき 腐食傾向

これは水質がスケール生成または腐食傾向であるかの目安であって, この値でその程度を知ることはいない。

いわゆるシリカスケールの析出にはカルシウムスケールの存在が大きく関与しているといわれている²⁾その

* 〒543 大阪市天王寺区上本町 7-1-21 松下ビル 6 階 (Matsushita Build. 6F, 7-1-21, Uehonmachi, Tennoji-ku, Osaka, 543 Japan)
森若美代子の現在の勤務先は下記のとおり。
〒530 大阪市北区堂島 1-5-17 堂島グランドビル 第一建築サービス株式会社環境開発研究室

スケール発生原因はまだ十分解明されていない。また冷却水中でのシリカの溶存限界は 150 ppm であるといわれている。

本研究では、実際のビルのメンテナンス中の冷却水中でのスケール成分の挙動を調査し、スケール化機構について一般に言われている説と異なる知見を得たのでここに報告する。

2. 濃縮倍数

開放循環冷却水系では、凝縮器で熱を吸収した冷却水は冷却塔で噴霧され、冷却水の一部が蒸発し蒸発熱潜を放出する。したがって冷却水中の溶存成分は、この冷却水の部分蒸発によって徐々に濃縮される。このように冷却水の水質は濃縮が進むにつれて補給水質と異なってくる。したがって冷却水系の運転管理の基本は、補給水の水質と冷却水の濃縮倍数をどのように設定するかにある。濃縮倍数は開放循環冷却水系の運転管理上重要な指標の一つである。

濃縮倍数は冷却水・補給水中の溶存成分を水質分析することによって求める。

$$N = C_R / C_M$$

ここで

C_R : 冷却水中の溶存物質濃度

C_M : 補給水中の溶存物質濃度

ただし、この方法によって濃縮倍数を求める場合は、対象とする溶存物質は、系内を循環中に他の物質と反応したり沈殿を形成したり、あるいは分解されたりするものであってはならない。したがって通常は塩化物イオンの濃度によって濃縮倍数を求めている。

本研究においては塩化物イオンによる濃縮倍数を正しいものとし、その塩化物イオンによる濃縮倍数がスケール成分（全硬度・シリカ）の濃縮倍数より常に高い傾向にあるのに着目し、この現象とスケール生成との関連を調査した。

3. 水質分析とスケール分析

3.1 水質分析

補給水の水質が異なる 4 ビル A, B, C, D を調査対象ビルに選んだ。A, B, C は空調用冷却水、D ビルは生鮮食料品冷蔵用冷却水で、原則的に 1 週間に一度冷却水の水質分析を行った。また補給水については冷却水に比べて水質変動が極めて小さいと予想できるので、シーズン中に 2 回水質分析をし、その平均値を用いた。

分析項目は、pH、導電率、塩化物イオン、M アルカリ度、全硬度、カルシウム硬度、シリカについて行った。

調査期間は、A ビルは昭和 56 年 6 月 1 日～9 月 13 日で 19 回、B ビルは 5 月 11 日～8 月 28 日で 19 回、C ビ

ルは 5 月 25 日～8 月 11 日で 12 回、D ビルは 5 月 7 日～8 月 25 日で 21 回である。

3.2 スケール分析

A, B ビルと同じ水系の水を補給水として用いている E ビル、D ビル、珪酸のナトリウム塩を防錆剤として使っている F ビルの凝縮器のチューブからスケールを採取した。

採取したスケールは乾燥した後、塩酸、過塩素酸で分解して濾過し、その残留物を 1000°C で強熱してから秤量したものをシリカ分とする。カルシウムは濾液からしゅう酸カルシウムとして沈殿させて 1000°C に強熱し酸

Fig. 1 Concentration changes of chloride, total hardness and silica in the cooling waters.

Table 1 Chemical analyses of make-up waters.

	pH	Conduc. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Chloride (mg/l)	Total Alkalinity as CaCO_3 (mg/l)	Total hardness as CaCO_3 (mg/l)	Calcium hardness as CaCO_3 (mg/l)	Dissolved Silica (mg/l)
A build.	7.6	204	22.3	29.0	58.2	44.8	5.9
B build.	7.0	146	15.4	14.8	47.0	32.4	5.5
C build.	7.5	294	30.2	62.2	87.9	60.4	26.7
D build.	7.2	156	13.8	36.2	50.8	34.5	18.8

化カルシウムとして秤量する。マグネシウムについては、カルシウムを沈殿させた濾液に磷酸ニアンモニウムを加え、磷酸マグネシウムの沈殿として 1000°C に強熱し酸化マグネシウムとして秤量した。

強熱減量は乾燥した試料を 1000°C に強熱した後、減量分を秤量して求めた。

4. 調査結果

4.1 水質分析結果

スケール化の指標として一般には Langelier 飽和指数が用いられているが、本研究ではスケール成分がスケール化すると冷却水系から除かれるので、冷却水の塩化物イオン濃縮倍数とスケール成分の濃縮倍数に差がある場合、その差がスケール化の程度を反映すると考える。

各ビルについて、塩化物イオン、全硬度、シリカの濃縮倍数の変化を Fig. 1 に示した。(a), (b), (c), (d) はそれぞれ A, B, C, D ビルをあらわす。また冷却水中の各成分の濃度を知るために、各ビルの補給水の水質を Table 1 に示した。

Fig. 1 から明らかなように、A ビルは塩化物イオンとスケール成分の濃縮倍数の差が小さく、B ビルでは高濃縮になるとその差がでてくる傾向にある。C, D ビルははっきりと塩化物イオンとスケール成分の濃縮倍数には差があり、高濃縮になった時は顕著である。

A, B, C, D ビルの違いをもっとはっきりさせるために、塩化物イオン濃縮倍数とスケール成分濃縮倍数の関係式と相関係数を Table 2 に示した。

Table 2 から D, C, B, A ビルの順に勾配が大きい。勾配の大きさはスケール化傾向の程度を反映と考えられるので、D, C, B, A の順でスケール化しやすい水質といえる。したがって、冷却水中の硬度成分のスケール化は濃縮が進む過程で、ビルによってその挙動が異なってくることが予想できる。硬度成分のスケール化に影響を及ぼす因子は何か？ 特に C, D ビルにおいて硬度成分のスケール化が著しいが、両ビルに共通の特徴は Table 1 の補給水の水質をみるとシリカが高い。また Table 2 からシリカについての勾配は A ビル以外は 1 以

Table 2 Relationship between degree of chloride concentration and that of total hardness and silica.

	Coefficient of correlation	Y : Degree of chloride concentration X : Degree of total hardness concentration
A build.	0.96	$Y = 1.1X - 0.1$
B build.	0.99	$Y = 1.8X - 2.8$
C build.	0.95	$Y = 2.6X - 3.2$
D build.	0.92	$Y = 3.0X - 6.7$
		Y : Degree of chloride concentration X : Degree of silica concentration
A build.	0.73	$Y = 0.7X + 2.3$
B build.	0.94	$Y = 1.9X - 4.3$
C build.	0.75	$Y = 1.9X - 3.1$
D build.	0.73	$Y = 1.6X - 1.3$

Fig. 2 Relationship between degree of total hardness scaling in the cooling waters and value of total hardness/silica in the make-up waters.

上で、スケール化傾向にある。これらの結果から硬度成分のスケール化にはシリカが大きく関与していると予想できるので、補給水中の全硬度とシリカの比と硬度成分のスケール化傾向 (Table 2 の勾配値) との関係を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 から、補給水中の全硬度/シリカと硬度成分のスケール化傾向には逆の相関があることがわかる。つま

Fig. 3 Concentration changes of chloride, calcium and magnesium hardness in the cooling waters.

り補給水中の全硬度/シリカの値が低いほど硬度成分はスケール化しやすく、硬度成分のスケール化傾向は明らかに補給水中の全硬度/シリカに依存していることがわかる。

次に硬度成分であるカルシウム、マグネシウムが同様なスケール化挙動をするかどうかを知るために、各ビルについて、カルシウム、マグネシウム硬度それぞれの濃縮倍数の変化を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 の (a), (b) から、A, B ビルはマグネシウム硬度の濃縮倍数がカルシウム硬度の濃縮倍数より低く、マ

Table 3 Chemical analyses of scale formed in condenser tubes.

	Ignition loss (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
D build.	43.3	2.5	50.4	0.1
E build.	29.8	16.5	2.1	2.2
F build.	25.6	67.9	9.2	3.5

グネシウムの方がスケール化しやすいことを示している。また Fig. 3 (c) から、C ビルはカルシウムを選択的に、Fig. 3 (d) から D ビルはカルシウム・マグネシウム両成分ともスケール化している。

スケール化の特徴を要約すると、A, B ビルはマグネシウムタイプ、C ビルはカルシウムタイプ、D ビルは混合タイプといえる。この違いは何に起因するのだろうか？ 各ビルの補給水源を調査してみたところ、A, B ビルは上流に大きな湖を持つ河川水、C ビルは井戸水、D ビルは上流に大きなダムがある河川水と井戸水の混合水である。さらに他の調査例を挙げると、補給水の水源が河川であっても混合タイプのビルがあるが、ただしその河川の上流にはダムがない。また湖から直接取水しているビルはマグネシウムタイプであった。

4.2 スケール分析結果

D, E (A, B ビルと補給水の水系が同じ)、F (珪酸のナトリウム塩を防錆剤として使用している。)の 3 ビルについての分析結果を百分率で表わし、Table 3 に示した。

Table 3 からわかるように、E ビル、すなわちマグネシウムタイプのビルのスケールはシリカが主成分でしかもカルシウムよりマグネシウムの方をスケール化している。次に D ビル、すなわち混合タイプのビルのスケールは、圧倒的にカルシウムが多いが、強熱減量の値が高いことから炭酸カルシウムが主成分である ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$)。また F ビルのように珪酸のナトリウム塩を防錆剤として使用している場合、マグネシウムタイプのビルとカルシウムタイプのビルの間になる。

5. 考 察

5.1 各ビルについての特徴

A ビル：硬度成分についてのスケール化は、塩化物イオンと全硬度の濃縮倍数の関係式の勾配が 1.1 で濃縮倍数でみるかぎりスケール化傾向にはない。JRA-9001 (冷凍空調機器用冷却水水質基準) では、全硬度は 200 mg/l 以下とされているが、A ビルでは調査期間中冷却水の全硬度は 230~550 mg/l で全測定値が基準値を超えている。さらに Langelier 飽和指数も全測定が 0~2 で明らかに炭酸カルシウム析出傾向であった。

山本ら²⁾は金属伝熱面における炭酸カルシウムの析出挙動をみるために、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 500 mg/l 25°C で Langelier 飽和指数が炭酸カルシウム析出傾向で循環試験をやった結果、 CaCO_3 の析出はなかったと報告している。

B ビル: 丸型の冷却塔で飛散水量が天候によって著しく影響を受け、それによって冷却水の水質変動が大きいビルである。Fig. 1 (b) から、明らかなように 7 月 3 日～7 月 31 日の期間は飛散水量が少なく、冷却水が高濃縮になっている (12～34 倍)。この期間は全硬度とシリカの濃縮倍数が塩化物イオンの濃縮倍数に比べ低く、スケール化傾向である。この期間の冷却水中のシリカの濃度は 60～97 mg/l であった。シリカの溶存限界が 150 mg/l といわれているが、このビルでは、それ以下の値で一部のシリカがスケール化している。

B ビルは 8 年間凝縮器のスケール洗浄をしないで運転していたがトラブルはなく、8 年後の洗浄時にはスケールは量も少なく非常に軟質であった。例年同じような運転であったから、Fig. 1 (b) からわかるように 8 年間 6 月～8 月の冷房シーズン中は 10 倍濃縮以上で非常に高濃縮運転をしていたことが予想できる。にもかかわらずスケール障害を起こしていない。

C ビル: 毎年スケール障害を起こし、非常に硬質なスケールのためスルファミン酸と弗化物系のスケール除去剤を用いて凝縮器のチューブ洗浄を行っている。Fig. 3 (c) から 10 倍以上の高濃縮の時には、シリカとカルシウムのスケール化が著しい。

D ビル: Fig. 3 (d) から C ビルと同様に、10 倍以上の高濃縮の時、シリカとカルシウムのスケール化が著しく、マグネシウムもスケール化している。全硬度でみるかぎり D ビルは C ビルとスケール化のパターンは非常によく似ている。そして C ビルほどではないが、スケール障害を起こしている。

5.2 スケーリング機構

日本の水は軟水で、欧米の水に比べて比較的カルシウム濃度が低くシリカの濃度が高いのが特徴であるので、スケーリングを炭酸カルシウムの析出だけで考えるのは問題がある。結果から明らかなようにシリカと硬度成分はそれぞれ単独にスケール化するのではなく、複雑にかかわりあいながらスケール化する。補給水質によってシリカとカルシウムが選択的にスケール化する場合、シリカとマグネシウムが選択的にスケール化する場合、シリカとカルシウムとマグネシウムがスケール化する場合がある。

スケールがシリカとカルシウムで形成される場合は、補給水が井戸水であるか、取水河川の上流にダムがない場合で、そのような補給水のできるスケールは炭酸カル

シウムが主成分である。スケールがシリカとマグネシウムで形成される場合は、補給水が大きな貯水池を經由している。防錆剤として珪酸のナトリウム塩を用いている場合はスケールの主成分は Table 3 から明らかなようにシリカである。この F ビルは毎年 10～30 倍の高濃縮運転を行っており、冷却水中のシリカ濃度も 150～200 mg/l と高濃度にもかかわらずスケールトラブルは起こしていない。小玉ら³⁾は、スケーリングのモデル実験で、 Na_2SiO_3 、 NaHCO_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 を用いているが、マグネシウムがシリカと選択的にスケール化し、非晶質で密着性に劣ると報告している。

上記のことを総合して考えると、マグネシウムタイプのスケーリングは、冷却水中でマグネシウムとシリカの化合物ができ、冷却水中を浮遊していてブロー水とともに系外へでてしまうものが大部分で、ごく一部がスケール化するように思われる。

一方、D ビルは混合タイプのスケーリングをするが、結果として生成したスケールの大部分はカルシウムタイプののものであろう (マグネシウムタイプのスケールはスケール化しづらい)。したがって、炭酸カルシウムがスケールの主成分であるから、冷却水中の溶存物質で、炭酸カルシウム析出に直接かわる成分は M アルカリ度 (重炭酸イオンが主成分と考える) とカルシウムである。ところが濃縮倍数から、シリカも関係があるらしいので、シリカを加えた上記成分について濃縮倍数からスケール化しない時の理論的濃度を求め、実際の冷却水中で理論的濃度からどの程度濃度の減少が起こっているか考えてみる。

すなわち、減少濃度＝冷却水の塩化物イオン濃縮倍数×補給水中の濃度－冷却水中の濃度の式からカルシウムスケール生成に関する各因子の減少濃度を求め、それらの関係式と相関係数を Table 4 に示した。A ビルはスケール化していないので除外した。

Table 4 から、B, C, D 3 ビルともカルシウム硬度と M アルカリ度の濃度減少は相関が高く、勾配値も約 1 であるから

の反応で CaCO_3 の析出が起こっているのだらう。

CaCO_3 に換算して、M アルカリ度とカルシウム硬度は同濃度ずつ CaCO_3 に変化するものであるから、補給水中の両成分が、カルシウム硬度 > M アルカリ度であれば、スケール化を左右するのは、M アルカリ度となり、逆に M アルカリ度 > カルシウム硬度であれば、カルシウム硬度となるだろう。さらに、3 ビルとも Fig. 3 からカルシウムのスケール化は起こっているが、Table 4 から、シリカとカルシウムの濃度減少についての相関が高く、シリカが CaCO_3 析出に対して触媒的に働いている

Table 4 Relationship between decrease of total alkalinity, silica, calcium hardness and magnesium hardness concentration from no scaling concentration in cooling waters.

	Total alkalinity and Calcium hardness	Silica and Calcium hardness	Silica and Magnesium hardness
B build.	Ca=1.0 Alkalinity-27.4 $r=0.95$	Ca=3.9 Silica+6.3 $r=0.91$	Mg=3.0 Silica+44.0 $r=0.92$
C build.	Ca=1.0 Alkalinity-15.4 $r=0.98$	Ca=2.2 Silica+141.6 $r=0.84$	Mg=0.3 Silica-2.6 $r=0.6$
D build.	Ca=0.9 Alkalinity-50.7 $r=0.94$	Ca=1.9 Silica+59.6 $r=0.86$	Mg=0.5 Silica+35.7 $r=0.86$

可能性が高い。

また、マグネシウムをスケール化している B, D ビルはマグネシウム硬度とシリカの濃度減少について相関が高く、カルシウムを選択的にスケール化している C ビルは相関が低い。前に述べたように、マグネシウムは珪酸塩となってスケール化するためであろう。これはマグネシウムタイプのビルのスケールがシリカとマグネシウムを主成分としていることからわかる。

本研究で得たスケール機構についての新しい知見は、メンテナンス中の冷却水の分析データから間接的に推定したものであるから、モデル実験をして確認をする必要があろう。

6. ま と め

1) 全硬度のスケール化はシリカのスケール化と密接な関係があり、そのスケール化傾向は、補給水中の全硬度/シリカの値に逆比例する。

2) スケール化には二つのタイプがある。補給水の M アルカリ度が低い時、マグネシウムの珪酸塩が主にスケール化し、M アルカリ度が高い時は、カルシウムが CaCO_3 となってスケール化し、この時シリカは触媒的に働くらしい。

3) シリカとマグネシウムが多いスケールはトラブルを起こしやすく、 CaCO_3 が主体のスケールは、しばしばスケールトラブルを起こす。

4) Langelier 飽和指数が正であっても、補給水中の M アルカリ度が低いと、冷却水中の全硬度が 500 mg/l あっても CaCO_3 の析出はない。すなわち、M アルカリ度が低い時のスケールは、シリカと硬度成分の複合スケールであり、補給水中のカルシウム硬度と M アルカリ度が共に高い時には、Langelier 飽和指数に基づく CaCO_3 の析出が起こる可能性が強い。

謝 辞

何度も刺激となる有益な討論をして下さった大阪府立大学教授・宮瀬淳博士に感謝の辞を表します。

(Received January 11, 1982)

文 献

- 1) 中西政勝: ソーダと塩素, 133 (1979).
- 2) 山本大輔, 鈴木 隆, 佐藤有信: 防食技術, 24, 44 (1975).
- 3) 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄: 第 28 回腐食防食討論会予稿集, 28, 176 (1981).