海水混入によるボイラ水質の変化*

伊 丹 良 治** 梅 田 雅 義***
北 村 為 博**** 西 川 栄 一*****

Change of Boiler Water Quality by Mixing of Sea Water

By Yoshiharu Itami, Masayoshi Umeda, Tamehiro Kitamura, Eiichi Nishikawa

There seems to be a very delay in the automation of boiler water treatment compared to other domains of ship techniques. The difficulties of monitoring the boiler water quality is considered to be one of main reasons of such delayed situation. As for marine boiler, most of impurities of boiler water are due to mixing of sea water. A basic experimental study was carried out in order to investigate effects of sea water mixing on boiler water qualities, especially on pH, concentrations of phosphoric ion PO_4^{3-} and of chloric ion Cl^- , and electric conductivity EC. The obtained results are ① theoretical estimation of Cl^- change almost agreed with experimental results, ② theoretical estimation of pH was valid when pH was in the range larger than 10, ③ as for PO_4^{3-} , some discrepancies between theory and experiment were observed, and decrease of PO_4^{3-} obtained by the latter was larger than that predicted by the former, ④ the flow-through type sensors were confirmed to be useful for monitoring pH and EC when flow velocity was regulated carefully so as to avoid the influence of streaming potential. According to those obtained results, there would be the possibility to advance the automatic control of water quality of marine boiler by monitoring pH and EC.

1. はじめに

ボイラの自動化は急激に進んでいるが、水処理の分野はいまだ立ち遅れている。産業用ボイラにおける水処理自動化の現状に関する報告¹⁾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については、まだほとんど自動化は進んでいない。船用ボイラではVECOM, DREW-AMEROID会社等自動化機具の開発が進められているものの、普及は産業用以上に遅れている。水処

理の自動化が遅れている背景には、ボイラ水質の変化が把握しにくいことも一つの原因として挙げられよう。水処理自動化に関して、産業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の場合が多い。硬度リークは産業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装置、軟水装置などの機能低下により生じる。とくに大形船では海水蒸発による蒸留水を給水として使用する場合が多く、ボイラ水の濃縮成分は海水成分に起因するところが大きい。また復水器などからの海水混入の可能性もあり、船用ボイラ水処理ではこのように海水成分への対処が要求される。

ボイラの水に起因する障害は腐食、スケール、キャリアオーバーなどであるが、これらの障害はpH、磷酸イオン濃度、塩素イオン濃度（または電気伝導率）

*原稿受付 平成4年12月11日

**正会員 海技大学校（芦屋市西蔵町12-24）

***正会員 大阪ボイラ製作所

（大阪市西淀川区竹島5-3-35）

****海技大学校（芦屋市西蔵町12-24）

*****正会員 神戸商船大学

（神戸市東灘区深江南町5-1-1）

及び脱酸剤を、それぞれの規制値の範囲内に保つことで防止が図られる。そこでここでは、船用ボイラの給缶水管理の自動化に対応すべく、最も問題となる海水を対象としてpH、磷酸イオン濃度、塩素イオン濃度（または電気伝導率）の変化を調べるとともに、あわせてpHモニタリングによる薬品注入制御の可能性について検討を行う。

2. 船用ボイラ水処理の現状

外航船舶では大別すると、LNG船のみ6.03MPa級ボイラを使用し、タンカーで1.57MPa級ボイラ、他の船舶においては0.59～0.88MPa級となっている。そして各々に応じた清缶剤、スラッジ分散剤、脱酸剤が使い分けられ、給水は造水器からの蒸留水を使用している。

1.57MPa級以下のボイラでは、蒸留水は塩分計で10ppm以下とされている。通常は電気伝導率で1～10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。給水は95%程度が復水（pH：8～9）で、補給水である蒸留水（pH：3.7程度）は5%程度である。缶水管理は乗組員により定期的に行われ、一般に水質測定はpH、Pアルカリ度、Mアルカリ度、塩素イオン（ Cl^- ）濃度、磷酸イオン（ PO_4^{3-} ）濃度とされ、 Cl^- 値をブローの基準としている。復水に混入される油分はカスケードタンクなどにより前処理される。またコンデンサ、ドレンクーラー出口に塩分計が装備される場合もある。実船での缶水管理状態の例を図1に示す。この例では海水混入を一時的に起こした為、かなりのメンテナンスワークを必要としている。なお最近では一液性清浄剤を使用し、給水量に薬品を自動比例投入させるシステムもあるが、給水中に不純物が混入した場合対処出来ない。

3. 実験装置と方法

ボイラ水サンプリング装置など実験装置の概略を図2に示す。実験に使用したボイラ⑧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、給水は混床型純水装置①を通し電気伝導度2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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

⑨にpHガラス電極、電気伝導度セル（EC）、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（F1）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3.1（L）、3.7（L）、実験(2)でのそれらは各々0.9（L）、1.5（L）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。缶水処理薬品は船舶で用いられているアルカリ上昇剤、磷酸塩、スラッジ分散剤、脱酸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ー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322（L）、同ポンプの発停の給水量は約5～15（L/回）である。

4. 理論値の算出方法

4.1 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ると考えられる²⁾。

$$\left. \begin{aligned} \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \\ 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \\ &[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ \text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} &\rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (1)$$

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_2

図1 実船の水質管理データ

図2 ボイラ自動水処理装置フローシート

表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：戸屋沖	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
Cl^- m.mol/l	451.3	290.5	473.9
Cl^- ppm	16,000	10,300	16,800
Na^+ ppm	6,700	3,600	13,000
Mg^{2+} m.mol/l	44.4	86.0	60.5
Mg^{2+} ppm	1,080	2,090	1,470
Ca^{2+} m.mol/l	8.93	7.81	9.58
Ca^{2+} ppm	357	313	384
K^+ ppm	590	172	342
SiO_2 m.mol/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

SiO_3 にはならず MgSiO_3 の形をとるが、 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無い。

4.2 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)，海水中の 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。

$$\alpha_1 \approx (35453 \cdot \alpha_2 \cdot X_2) / X_1 \quad \cdots \cdots (2)$$

4.3 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³⁾。したがって例えば $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 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。

$$\text{pH} = \log [\text{OH}^-] - \log K_w \\ = 13.995 - 0.029 \cdot (T_1 - 25) + \log [\text{OH}^-] \quad \cdots \cdots (3)$$

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 β_1 (mol/L) とし、海水注入により消費する OH^- のモル濃度を β_2 (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。

$$[\text{OH}^-]_1 = (X_1 \cdot \beta_1 - X_2 \cdot \beta_2) / X_1 \quad \cdots \cdots (4)$$

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 γ_1 (mol/L)， γ_2 (mol/L)， γ_3 (mol/L) とすれば、 β_2 は式(1)より下式で求められる。

$$\beta_2 = (2/10) \cdot \gamma_1 + 2 \cdot \gamma_2 + 2 \cdot \gamma_3 \quad \cdots \cdots (5)$$

4.4 海水注入による磷酸イオンの変化

薬品投入時のボイラ水の PO_4^{3-} のモル濃度を δ_1

(mol/L) とし、海水注入により消費する PO_4^{3-} のモル濃度を δ_2 (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。

$$[\text{PO}_4^{3-}]_1 = (X_1 \cdot \delta_1 - X_2 \cdot \delta_2) / X_1 \quad \cdots \cdots (6)$$

ただし δ_2 は式(1)より下式で求められる。

$$\delta_2 = (6/10) \cdot \gamma_1 \quad \cdots \cdots (7)$$

4.5 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。したが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、307～322 (L) 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 (L)，またサンプリング水の排出量を y (L) とすれば、それらの影響を補正した Cl^- 濃度 α (ppm) は次式で推定できる。

$$\alpha \approx [X_1 \cdot \alpha_1 - y \cdot \{\alpha_1 + (X_1 \cdot \alpha_1 - y \cdot \alpha_1) / X_1\} / 2] / X_0 \quad \cdots \cdots (8)$$

上式で X_0 は 307～322 (L) なので、それを用いて計算すると表 2 及び表 3 の Cl^- ・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。

$$[\text{OH}^-] \approx [X_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 - y \cdot \{[\text{OH}^-]_1 + (X_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 - y \cdot [\text{OH}^-]_1) / X_1\} / 2] / X_0 \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\text{pH} = 13.995 - 0.029 \cdot (T_1 - 25) + \log [\text{OH}^-] \quad \cdots \cdots (10)$$

$$\delta \approx [X_1 \cdot \delta_1 - y \cdot \{\delta_1 + (X_1 \cdot \delta_1 - y \cdot \delta_1) / X_1\} / 2] / X_0 \quad \cdots \cdots (11)$$

$$\delta_3 = 94971 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_1 \quad \cdots \cdots (12)$$

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。

4.6 補正值の確認

上述の補正の方法が

表 2 実験値と理論値 (実験 1)

計測時間 時:分	海水投入量 (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)	THEO(1), THEO(2)	REC(1), LOC(1)	THEO(1), THEO(2)	REC(1), LOC(1)	THEO(1), THEO(2)	REC(1), LOC(1)	THEO(1), THEO(2)	CMG	
16:00	0	28.85	10.92, 10.92	11.03, 11.03	11.03, 11.03	11.03, 11.03	420, 420	415, 415	30.8, 30.8	30.8, 30.8	0	初期投入時 : 水量=322L, 電圧は適量(理論値)=400US/cm
海水A												
16:01	0.78	28.85	10.92, 10.92	11.03, 11.03	11.03, 11.03	11.03, 11.03	420, 420	415, 415	30.8, 30.8	30.8, 30.8	0	サンプル流速 : 210ml/min
~16:17												
16:33		28.85	10.85, 10.85	10.96, 10.96	10.96, 10.96	10.96, 10.96	436, 436	436, 436	25.7, 25.7	25.7, 25.7		
16:43		28.47	10.72, 10.72	10.82, 10.82	10.82, 10.82	10.82, 10.82	458, 458	458, 458				
16:49		28.47	10.69, 10.69	10.79, 10.79	10.79, 10.79	10.79, 10.79	445, 445	445, 445				
17:01		28.47	10.75, 10.75	10.85, 10.85	10.91, 10.91	10.91, 10.91	440, 440	436, 436	30, 30	28.4, 28.4	0	安定状態 (保有水量 322L)
海水A												
17:03	0.5	28.47	10.75, 10.75	10.85, 10.85	10.85, 10.85	10.85, 10.85	440, 440	440, 440				
17:25		28.47	10.69, 10.69	10.79, 10.79	10.79, 10.79	10.79, 10.79	511, 511	511, 511				
17:31		28.47	10.62, 10.62	10.72, 10.72	10.72, 10.72	10.72, 10.72	488, 488	488, 488				
17:43		28.47	10.68, 10.68	10.78, 10.78	10.83, 10.83	10.83, 10.83	473, 473	426, 426	22.3, 22.3	26.9, 26.9	28.2	安定状態 (保有水量 307L)
海水B												
19:35	1.0	28.47	10.68, 10.68	10.78, 10.78	10.78, 10.78	10.78, 10.78	473, 473	473, 473				
20:07		28.47	10.61, 10.61	10.71, 10.71	10.71, 10.71	10.71, 10.71	523, 523	523, 523				
20:13		28.47	10.54, 10.54	10.25, 10.25	10.23, 10.23	10.23, 10.23	507, 507	541, 541	10.0, 10.0	26.2, 26.2	6	安定状態 (保有水量 307L)
20:25		28.09	10.56, 10.56	10.65, 10.65	10.65, 10.65	10.65, 10.65	483, 483	483, 483				
海水B												
20:30	1.0	28.09	10.56, 10.56	10.65, 10.65	10.65, 10.65	10.65, 10.65	483, 483	483, 483				
21:07		28.47	10.19, 10.19	10.29, 10.29	10.29, 10.29	10.29, 10.29	750, 750	750, 750				
21:13		28.47	10.21, 10.21	10.31, 10.31	10.31, 10.31	10.31, 10.31	754, 754	754, 754				
21:37		28.10	10.41, 10.41	10.50, 10.50	10.50, 10.50	10.50, 10.50	557, 557	557, 557				
海水B												
21:45	1.0	28.10	10.41, 10.41	10.50, 10.50	10.50, 10.50	10.50, 10.50	557, 557	557, 557				
22:13		28.10	10.23, 10.23	10.32, 10.32	10.32, 10.32	10.32, 10.32	584, 584	584, 584				
22:19		28.10	10.26, 10.26	10.35, 10.35	10.35, 10.35	10.35, 10.35	590, 590	590, 590				
22:31		28.10	10.31, 10.31	10.40, 10.40	10.40, 10.40	10.40, 10.40	583, 583	611, 611	8.0, 8.0	21.5, 21.5	5	安定状態 (保有水量 322L)

REC(1) : 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)
 LOC(1) : サンプル水温度での上型pH複合電極による現場測定値
 REC(2) : REC(1)の25℃温度補正値
 LOC(2) : LOC(1)の25℃温度補正値
 THEO(1) : 海水投入量に基づくC⁻濃度理論値から求めた理論値(at25℃)
 THEO(2) : クロマトグラフによるC⁻分析値を考慮し、理論値の範囲内で近似した基準値(at25℃)
 THERO : 海水投入量に基づく濃度理論値
 CMG : クロマトグラフによる分析値
 REC : 流通型2極式電導度セルによる現場測定値 / 比色法による濃度測定値
 LOC : 上型2極式電導度セルによる現場測定値 / 比色法による濃度測定値
 * C⁻の()内の値は、クロマトグラフによるC⁻分析値を考慮し、理論値の範囲内で近似した基準値
 * サンプリング点から流通型2極式電導度セルまでのサンプル容量及びサンプリング時間 : 3.1(L), 15min
 * サンプリング点から5流通型pH複合電極までのサンプル容量及びサンプリング時間 : 3.7(L), 18min

表 3 実験値と理論値 (実験 2)

計測時間 時:分	海水投入量 (L)	サンプル水温 (℃)	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	CMG	REC	CMG	LOC	LOC	CMG	LOC		THEO(1)
19:06	0	31.86	10.81	10.81	11.01	11.01	11.01	11.01	0	1>	311		307	30.0	30.0	30.0	3	初期状態 : 水量=322L、 電気伝導率(理論値)=400μS/cm サンプル流速 : 225ml/min 安定状態 (保有水量 307L)
海水C																		
19:26	0.327	31.49	10.86		11.05						312							
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	16.4	18	365		363	22.0	28.3	29.7	3	
20:41		30.36	10.85		11.01		~10.96	~(17.2)			355				~29.7			
海水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	30.8	(32)	377		395	20.0	26.1	27.1	3	
21:51		31.12	10.78		10.96		~10.87	~32.3			383				~27.4			
海水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	43.8	50	424		448	18.0	24.2	25.4	4	
23:11		30.37	10.70		10.86		~10.77	~(45.9)			401				~25.4			
海水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	(54.9)	54	423		446	14.0	22.4	22.4	4	
00:36		30.75	10.68		10.85		~10.65	~57.6			434				~23.4			
海水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	66.5	70	522		543	8.0	20.6	21.6	1	
							~10.49	~(63.7)							~21.6			

* サンプリング缶から流通型2極式電導度セルまでのサンプル容量及びサンプリング時間 : 0.9(L)、4min
 * サンプリング缶から流通型pH電極までのサンプル容量及びサンプリング時間 : 1.5(L)、7min

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の計測時間16:00~17:01の結果をとりあげる(表2参照)。図3はセンサーチャンパー内の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で $[\text{OH}^-]$ 曲線に囲まれた面積; 105.3 cm^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。

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

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(4)より次式で求められる。

図3 補正値の確認

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

$$\text{したがって, pH} = 13.995 + \log \{ (S_2 - S_1) / X_0 \} = 10.91$$

2) 補正式(9)・(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(4)より, $[\text{OH}^-]_1 = 8.642 \times 10^{-4}$ である。これを用いて式(9)で補正すると, $[\text{OH}^-] = 8.305 \times 10^{-4}$ となる。したがって $\text{pH} = 13.995 + \log [\text{OH}^-] = 10.91$

5. 実験結果と考察

5.1 実験結果 実験(1)は水管ボイラ(1~2 MPa)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30.8 ppm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2, 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4に示す。実験(2)は、実

図4 実験値と理論値(実験1)

図5 実験値と理論値(実験2)

験(1)でpHの理論値と測定値がほぼ一致しているpH 10.7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(2)の結果を表3及び図5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(1)のように推定した化学反応の関係が保たれる。
- 3) 磷酸イオンについては理論値より測定値の方が低く、磷酸イオンの消費は推定より大きい。
- 4) 表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。

5.2 考察 ボイラ水の水質をpHが11, PO_4^{3-} 濃度が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2、表3の結果から明らかに、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。したが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。また、この値での Cl^- 濃度は100ppm程度で水管ボイラ(1~2 MPa)のJIS規格の Cl^- 濃度水質基準値以下であり、したがって Cl^- 濃度または電気伝導率の値はボイラ水の濃縮限界値のみ考慮すればよい。図4、図5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⁴⁾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 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] $\cdot$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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(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、磷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。

文 献

6. お わ り に

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海水混入をシミュレートして、主として塩素イオンとpH及び磷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である。

① 海水が混入した場合のボイラ水中の Cl^- 濃度は混入海水中的 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付近までは海水中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及び SiO_2 により消費される。この場合の消費量は式(1)の反応式で推定できる。

③ 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かった。したがって、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及び自動給水管理の可能性については、以下の条件すなわち

* サンプル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、

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1液性市販清浄剤では図4、図5から読みとれるように、 PO_4^{3-} 濃度が水管ボイラ(1~2 MPa)のJIS水質基準下限値10 ppmとなるpH値は10.7程度(REC(2))である。したがって、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ろう。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値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、問題はないと思われる。

最後に本研究を遂行するに当たり、貴重なご意見及び援助を頂いた栗田工業㈱の大久保尹氏と金子一郎氏に謝意を表します。

- 1) ボイラ研究, 日本ボイラ協会誌, No.251(1992-2), 1.
- 2) 薬品ハンドブック, 栗田工業編, (1989), 65~66.
- 3) 薬品ハンドブック, 栗田工業編, (1989), 558.
- 4) 藤永, 関戸訳, H.Freiser and Q.Fernando, イオン平衡, (1991-7), 46, 化学同人.

~~~~~メッセージ~~~~~

伊 丹 良 治

梅 田 雅 義

北 村 為 博

西 川 栄 一

船舶機器の自動化が進むなかで、給水管理における自動化は極めて遅れた状態です。また船員の混乗化にともない、給水管理がおろそかになっていく心配もあります。産業用ボイラでも水処理自動化の論議が盛んですが、メンテナンスを考慮すると、利用できるセンサは現在のところpH及び電気伝導率のみといっていいでしょう。pH及び薬品調合により腐食及びスケール防止に対処し、電気伝導率により濃縮度を管理することができれば、自動化への第一歩となるはずで、今後の予定としては今回の実験をもとに、自動排出を含めた実缶による給缶水処理の自動化を試みるつもりです。