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主ボイラ水質の変化—

伊 丹 良 治** 西 川 榮 一***
道 脇 紀 之****

Study on Water Quality Control for Marine Turbine Plants and Its Automation (I):
Changes in Boiler Water Quality Caused by Contamination with Impurities and by Water Treatment

By Yoshiharu Itami, Eiichi Nishikawa, Noriyuki Michiwaki

For steam turbine ships, it is very important to control accurately water quality of the main boiler and its plant. The recovery rate of condensed water in recent marine turbine plants has been increasing and approaching a perfect closed cycle, and the techniques of pH monitoring and Fresh Water Generators have been improved too. However, as for the automation of boiler water treatment, its development seems to be very late compared to other ship techniques.

This paper investigates, therefore, the current situation of the water quality control of marine turbine plant in order to develop an automatic water treatment system. As the fundamental research on the boiler water quality control and its automatic water treatment, this first report analyzes theoretically the water treatment data of actual ship for making clear the impacts of ①impurity mixing from make-up water ②boiler compounds ③blow-down of boiler water on boiler water quality, especially pH and PO_4 . The analysis shows some characteristics of boiler water quality and its treatment system which are to be helpful to marine engineers.

1. はじめに

タービン船において、主ボイラおよ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。最近の商船では、タービン船のほとんどがLNG船で、以前のVLCC船のタービン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良くなり、完全な密閉給水システムに近づいている。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が進んでいるようである。船舶乗組員の形態が変化する中で、船舶

の自動制御化は急激に進行している。本報ではこのような変化を考慮し、主ボイラおよびそのプラントの水質管理の現状を調べ、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したい。

水処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清浄剤(清告剤)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、測定値と理論計算値と比較解析する。

*原稿受付 平成15年2月10日

**正 会 員 海技大学(芦屋市西藏町12-24)

***正 会 員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

****学生会員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

2. 最近のタービンプラントにおける給復水プラント

表1は、最近の船舶において、ボイラ解放点検(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タービンプ

ラント水質管理のデータである。3日に1度缶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(Na/PO_4) 2.8の燐酸ナトリウムを投入している。図1は、この船用タービン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2に記される。表2の流量 Q は、海上試運転

表1 エンジニアによるタービンプラントの水質管理の例

期 日	No1 BOILER					No2 BOILER					FEED WATER			BLOW OFF	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	ton	Na _{2.8} H _{0.2} 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		1.77	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 水質処理メーカによる分析値			
10														11.5	40	40	776

(pH, EC は自動分析器測定値)

図1 船用タービンプラントにおける給復水プラントの一例

表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

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Flügelによる図¹⁾から1.02として算出している。また、補給水の流量 Q_M 700kg/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(15~17ton/day=625~708kg/hour)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1の7日目のブロー水量10ton/3day[=10×1,000/3/24=140kg/h]を採用する。(補給水量は漏洩損失 Q_L とバーナ用アシスト蒸気 Q_A 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 Q_L 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 Q_A の消費量として表されている。)

したがって、73%MCR運転時のプラントのドレン回収率は99%[=(蒸発流量-補給水流量)/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%[=ブロー水流量(2ボイラ)/給水流量(2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。

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。したが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。

3.1 補給水から混入する不純物

3.1.1 補給水の成分

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。したがって、表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。

表3 補給水, 給水, ボイラの溶解塩類濃度

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。

3.1.2 自動水質分析装置から排出される塩化物イオンの影響

(1) 自動水質分析装置 (pH, EC) からの排水量

タービン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 (6Lit./hour) に調整している。したが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36Lit/hour (0.864ton/day) となる。

(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/hour) 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(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(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。

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

..... (1)

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

..... (2)

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2に示す。

図2 プラントへの塩化物イオン混入状況

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 × 0.103 / (36 × 0.103 + 700 × 0.276)} × 100] 程度にすぎない。

3.2 補給水中の不純物によるりん酸イオンと水酸化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)

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。

4. 清缶剤とブローによるボイラ水質の変化

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。

4.1.1 $\text{Na}_{2.8}\text{H}_{0.2}\text{PO}_4$ 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。

$$3X + 2Y = 2.8 \quad (9)$$

$$X + Y = 1 \quad (10)$$

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

4.1.2 No.1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

(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。

$$[\text{Na}_3\text{PO}_4] = (7.9 \times 10^{-3} \times 0.8) / 95 = 6.65 \times 10^{-5} \quad (11)$$

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = (6.65 \times 10^{-5}) / 4 = 1.66 \times 10^{-5} \quad (12)$$

(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

$$\text{Kb} = \text{Kw} / \text{K3} = (1 \times 10^{-14}) / (3.98 \times 10^{-13}) = 2.51 \times 10^{-2} \quad (13)$$

(Kb : Na_3PO_4 の解離定数, Kw : 水のイオン積 1×10^{-14} , K3 : HPO_4 の解離定数 3.98×10^{-13})

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

$$= ((2.51 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 2.51 \times 10^{-2} \times 6.65 \times 10^{-5})^{1/2} - 2.51 \times 10^{-2} / 2 = 6.63 \times 10^{-5} \quad (14)$$

* 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

(K2 : H_2PO_4 の解離定数 6.31×10^{-8} , K3 : HPO_4 の解離定数, Kw : 水のイオン積)

$$[\text{H}^+] = ((\text{K2} \cdot \text{K3} \cdot [\text{Na}_2\text{HPO}_4] + \text{K2} \cdot \text{Kw}) / (\text{K2} + [\text{Na}_2\text{HPO}_4]))^{1/2}$$

$$= ((6.31 \times 10^{-8} \times 3.98 \times 10^{-13} \times 1.66 \times 10^{-5} + 6.31 \times 10^{-8} \times 1 \times 10^{-14}) / (6.31 \times 10^{-8} + 1.66 \times 10^{-5}))^{1/2} = 6.16 \times 10^{-9} \quad (15)$$

$$[\text{OH}^-]_2 = (1 \times 10^{-14}) / (6.16 \times 10^{-9}) = 1.62 \times 10^{-6} \quad (16)$$

* 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

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 = 6.63 \times 10^{-5} + 1.62 \times 10^{-6} = 6.79 \times 10^{-5} \quad (17)$$

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-] = 9.83 \dots\dots\dots (18)$$

4.1.3 No.2ボイラ水 PO_4 濃度 12.19ppm の $\text{Na}_2\cdot 8\text{H}_0.2\text{PO}_4$ から発生する水酸化物イオン濃度と pH
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。

$[\text{OH}^-]$: PO_4 濃度 12.19ppm の $\text{Na}_2\cdot 8\text{H}_0.2\text{PO}_4$ から発生する水酸化物イオンモル濃度

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

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

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 \\ &= 1.02 \times 10^{-4} + 2.02 \times 10^{-6} \\ &= 1.04 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-] = 10.02 \dots\dots\dots (20)$$

4.1.4 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 $\approx 0.2\%$) 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。

4.2 ブローによるボイラ水質の経時変化 現在の船用タービンプラントでは、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⁶⁾ 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 (22) を作成することとする。なお、図3に7日目のブローの概略を、式 (23) はその計算式、式 (24) は4日目の計算式を示す。

表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}
	$\text{Na}_2\cdot 8\text{H}_0.2\text{PO}_4$ による値	PO_4 7.90ppm $\rightarrow$ OH^- $[6.79 \times 10^{-5}] \rightarrow$ pH9.83			PO_4 12.19ppm $\rightarrow$ OH^- $[1.04 \times 10^{-4}] \rightarrow$ pH 10.02		
B	硬度成分による消費 (平均ブロー率 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}
	$\text{Na}_2\cdot 8\text{H}_0.2\text{PO}_4$ による値	PO_4 8.29ppm $\rightarrow$ OH^- $[6.79 \times 10^{-5}] \rightarrow$ pH9.85			PO_4 12.33ppm $\rightarrow$ OH^- $[1.06 \times 10^{-4}] \rightarrow$ pH 10.03		
D	硬度成分による消費 (平均ブロー率 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3 ブローの概略図

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,
$$u(t + \Delta t) = (M \times u(t) - m \times u(t) \times \Delta t) / M \dots\dots\dots (21)$$
$$u(t + \Delta t) - u(t) = - (m \times u(t) \times \Delta t / M)$$
$$\Delta u / \Delta t = - (m / M) \times u(t)$$
$$u(0) = u_0$$

$$u(t) = u_0 \times \exp(-m / M) \dots\dots\dots (22)$$
$$u(t)_7 = u_0 \times \exp(-5.0 / 12.4) = 0.67 \times u_0 \dots\dots\dots (23)$$
$$u(t)_4 = 0.59 \times u_0 \dots\dots\dots (24)$$

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4は表1のNo.1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日間の水処理手順に沿って、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5は図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のタ

図4 No.1ボイラの水質変化(3日間)

表5 水処理による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)式(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(24)より求める。
清缶剤 50g 添加による	2.40		2.02×10 ⁻⁵	清缶剤注入によるリン酸イオンの供給量 (Na ₂ sH _{0.2} PO ₄ 分子量を 159.6g とする) 50×(95.0/159.6)=29.76(g) 29.76/12.4=2.40 (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。補正值の計算は次報の表4に記す。
⑤ 5日目の計算値	7.04	9.72	5.21×10 ⁻⁵	

表6 主ボイラの水質管理の測定値と理論計算値の比較

	No1BOILER				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 Na₂.₈H_{0.2}PO₄ の PO₄6. 61ppm から生じる理論計算値→pH9. 76

* 清缶剤 Na₂.₈H_{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

ービン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。

現在のタービン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電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するほう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値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、今後の船用タービンプラントの自動化にとって重要である。

6. おわりに

船用タービン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、最近のタービン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処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)における船用タービンプラントの水処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Na₂.₈H_{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ほう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処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、船用タービン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、反応モデル式 (3) ~ (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。

補足

本論分は、表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場合である。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 $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{SiO}$ の関係がある。この環境下では既報⁴⁾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6の9日目の計算値は、No.1BOILERの pH: $9.66 \rightarrow 9.78$, PO_4^{3-} : $6.61\text{ppm} \rightarrow 6.43\text{ppm}$, No.2BOILERの pH: $9.78 \rightarrow 9.84$, PO_4^{3-} : $8.30\text{ppm} \rightarrow 7.80\text{ppm}$ となる。

謝辞

本研究にあたり実船データとサンプル水の提供にご協力を下さった川崎汽船 (株) LNG 船工務チームとアルレイヤーンの機関長士および有益なご助言を下さった栗田工業 (株) CSD 技術開発部ボイラ技術課内田氏に感謝致します。

文献

- 1) 古川・杉田, 船用蒸気タービン上巻, 成山堂, (1996), 318
- 2) 伊丹・西川他4名, 舶機誌, 第10号, (1998), 759.
- 3) 伊丹・西川他4名, 舶機誌, 第10号, (1998), 762.
- 4) 伊丹・西川・梅田, 舶機誌, 第10号, (1999), 667.
- 5) 薬品ハンドブック, 栗田工業編, (1995), 128
- 6) 坂本, ボイラ研究, 第178号, 日本ボイラ協会, (1979), 27