多段フラッシュ蒸発式海水淡水化装置におけるアルカリスケールの生成

和 泉 健 吉・山 田 章

沢 俊 雄・高 橋 燦 吉

(株)日立製作所 日立研究所*

多段フラッシュ蒸発式海水淡水化装置における伝熱管表面でのスケール生成を造水量 100 m³/d, 10 段フラッシュ蒸発器を用いて試験検討した。

100 時間連続運転試験において、硫酸カルシウムスケールの析出はみられなかったが、蒸発器のブラインヒータと凝縮器に多量のアルカリスケールが生成した。アルカリスケールの主成分は低温域では炭酸カルシウム、高温域では水酸化マグネシウムであった。

アルカリスケールの生成はブライン中の炭酸物質の解離平衡に関係している。浸管式蒸発缶では伝熱管表面でブラインが蒸発するが、フラッシュ蒸発器では伝熱管内でブラインの蒸発は起きないので、フラッシュ蒸発器での炭酸物質の挙動は浸管式蒸発缶での挙動と異なる。スケール析出速度データを用いてフラッシュ蒸発器における炭酸物質の物質収支を計算し、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの表面晶析速度係数 k_R をブライン温度の関数として得た。

緒 言

海水淡水化法には蒸発法、冷凍法、膜法など多くの方法がある。このうち最も実用化の進んでいるのが多段フラッシュ蒸発法である。海水を取り扱う蒸発器の宿命的な問題は、構造材の腐食と伝熱管へのスケール付着である。特に後者は蒸発器の熱効率低下に関連し、燃料費の高騰した現在、大きな問題になっている。

標準的な海水中の全溶解固形分は約 3.5wt% であり、このうちナトリウムと塩素が全体の約 86% を占め、その他マグネシウム、カルシウム、カリウム、硫酸根、重炭酸根などが存在している¹³⁾。スケールは海水中の難溶性塩類が、海水の濃縮と温度上昇に伴い析出するもので、硫酸カルシウムが主成分の硫酸カルシウムスケールおよび炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムからなるアルカリスケールの 2 種がある^{10, 14)}。

硫酸カルシウムスケールの析出は温度による溶解度変化に関連している。アルカリスケールの生成は海水中の炭酸物質の化学平衡に関連し複雑であるが、蒸発缶での生成は重炭酸イオンの炭酸イオンと炭酸ガスへの熱分解に関係づけられている⁸⁾。しかしながら多段フラッシュ蒸発器でのアルカリスケールの生成は定量的に十分把握されていなかった。

多段フラッシュ蒸発器では伝熱面で蒸発が起きないように海水に圧力がかけてあることから、著者らは炭酸ガスの放散を考えずに炭酸物質の解離平衡を物質収支計算に適用した。この計算結果と造水量 100 m³/d, 10 段フラ

ッシュ蒸発プラントでのスケール析出試験データをもとに炭酸カルシウムおよび水酸化マグネシウムの表面晶析速度係数に及ぼす液温の影響を明らかにした。

1. 試験装置と試験方法

1・1 試験装置

試験装置は造水量 100 m³/d, 10 段フラッシュ蒸発プラントである。プラントの系統は Fig. 1 に示すように最も一般的なブライン再循環形式を採用した⁹⁾。プラントはフラッシュ蒸発器、ブラインヒータ、エゼクタ、脱気装置などで構成されている。

フラッシュ蒸発器はフラッシュ室、凝縮器および淡水室からなる蒸発段を多数連結して構成される。凝縮器は多管式熱交換器であり、伝熱管、管板および水室からなる。伝熱形態は管内がブラインの強制対流による熱伝達で、管外が蒸気の凝縮による熱伝達である。凝縮器の仕様を以下に示す。

第 1, 3, 5, 7, 9 段凝縮器

伝熱管材質：アルミブラス (BsTF2)

伝熱管寸法：外径 $\phi 15.88$ mm, 肉厚 0.89 mm,
長さ 1,300 mm

伝熱管本数：136 本/段

折流数 : 4

第 2, 4, 6, 8, 10 段凝縮器

伝熱管材質：チタン (TTH35)

伝熱管寸法：外径 $\phi 14.7$ mm, 肉厚 0.3 mm
長さ 1,300 mm

伝熱管本数：136 本/段

* 〒317 日立市幸町 3-1-1

Fig. 1 Flow diagram of a 100 m³/d, 10-stage flash evaporator

折流数 : 4

ブラインヒータも凝縮器と同様の多管式熱交換器であり、伝熱管、管板、水室および胴体で構成され、その仕様は次のようである。

伝熱管材質：チタン (TTH35)

伝熱管寸法：外径 $\phi 14.7$ mm, 肉厚 0.3 mm

長さ 3,000 mm

伝熱管本数：120 本

折流数 : 4

凝縮器およびブラインヒータの水室には伝熱管の入口、出口でのブライン温度を測定する座を、胴体には蒸気の温度と圧力を測定する座を設けた。

多段フラッシュ蒸発器の特徴は、伝熱管表面で海水を蒸発させる通常の蒸発缶と違い、蒸発器の凝縮器およびブラインヒータの伝熱管においてはブラインを加熱するだけで、ブラインの蒸発は加熱部と分離された蒸発器のフラッシュ室で行うようにして伝熱管へのスケール付着の軽減を図っている点にある。

1.2 試験方法

実用プラントでは pH コントロール法、抑制剤添加法などのスケール防止法⁴⁾を講じているが、今回はスケール付着の基礎データを得るために、何らスケール防止法を講じない試験を実施した。プラントを連続運転し、蒸発器の凝縮器およびブラインヒータの総括伝熱係数を測定して伝熱管の汚れを監視した。運転終了時に伝熱管を抜き取り、その管に付着したスケールを採取して分析し、スケールの組成と析出速度を求めた。

試験条件は造水量 100 m³/d, ブライン最高温度 120°C, 濃縮比 2.0, 運転試験時間 100 h とした。

試験は次の手順で実施した。

- (1) 運転前の酸洗：伝熱管内面の洗浄
- (2) 連続運転試験：プラントデータの測定と海水およびブラインの分析
- (3) 運転後の点検：スケールの重量と組成の検討

Fig. 2 Plant conditions for a 100 hour continuous operation without scale prevention

運転中に測定するプラントデータは温度、流量、圧力などで、これらのデータから凝縮器およびブラインヒータの総括伝熱係数が与えられる。また海水およびブラインの性状は全炭酸、溶存酸素、pH、Cl⁻ (濃縮比)、Ca²⁺、Mg²⁺ などの測定で監視した。付着スケールは重量と厚さを測定し、化学分析、X線回折により組成を同定した。

2. 試験結果

2.1 総括伝熱係数の経時変化

100 時間連続運転試験におけるプラントの運転条件とブライン性状の経時変化を Fig. 2 に示す。ブライン最高温度 t_B は 120°C に、ブライン濃縮比 CF は 1.8~2.0 に制御できた。造水倍率 PR は加熱蒸気量 F_S に対する生成淡水量 F_{DP} の倍率で、蒸発器の熱効率を表す。

$$\text{造水倍率 } PR = \frac{\text{生成淡水量 } F_{DP}}{\text{加熱蒸気量 } F_S} \quad (1)$$

造水倍率は時間経過とともに徐々に低下した。これは伝熱管が汚れ、熱回収が妨げられたためである。

ブラインヒータおよび各段凝縮器の総括伝熱係数 U の経時変化を Fig. 3 に示す。第 9, 10 段凝縮器では、冷却水が温度の低い海水であることから汚れも少なく、総括伝熱係数はほとんど変化しない。ブラインが冷却水として流れる第 1~8 段凝縮器では、総括伝熱係数が時間とともに低下し、その度合は高温段で大きくなる。またブラインヒータでも総括伝熱係数は低下した。

伝熱管を介して熱移動があるときの熱抵抗 R は総括伝熱係数 U の逆数で表される。

Fig. 3 Overall heat transfer coefficients in the brine heater and the condensers of the plant vs. time for the continuous operation

Fig. 4 Fouling factor of heat transfer tubes vs. time for the continuous operation

$$R = 1/U \quad (2)$$

伝熱管が清浄なときの熱抵抗 R_c と汚れが付着したときの熱抵抗 R から、伝熱管の汚れを表す指標である汚れ抵抗 f が定義される。

$$f = R - R_c = 1/U - 1/U_c \quad (3)$$

汚れ物質の熱伝導率 λ が知れているときには、汚れの厚さ x が汚れ抵抗 f で与えられる。

$$x = f \cdot \lambda \quad (4)$$

Fig. 3 の総括伝熱係数のデータから汚れ抵抗の経時変化を調べてみると Fig. 4 が得られる。ブラインヒータおよびすべての凝縮器において、汚れ抵抗 f は時間 θ に対し線形に増加している。これから汚れの付着速度は常に一定であると考えられる。

2.2 スケールの組成および析出速度

連続運転終了後、伝熱管を点検したところ、管内面に

Type of evaporator	Scales	
	CaCO ₃	Mg(OH) ₂
Multi-stage flash	○	△
Submerged tube	●	▲

Fig. 5 Composition of scale vs. brine temperature

スケールが多量に析出していることが観察された。スケールを採取して組成および析出速度を検討した。化学分析とX線回折の結果、凝縮器に析出したスケールは炭酸カルシウム(アラゴナイト型)、ブラインヒータに析出したスケールは水酸化マグネシウムであった。スケールの組成比をブライン温度に対して示すと Fig. 5 のようになる。低温部では炭酸カルシウムが主成分であり、105°C を越えると水酸化マグネシウムが析出を始め、120°C では水酸化マグネシウムが 93% に達する。

付着スケールの重量測定データからブラインヒータと各段凝縮器でのスケール析出速度 w を求め、ブライン温度 t_B との関連を示したのが Fig. 6 である。炭酸カルシウムの析出速度は温度上昇につれて増加するが、90°C 程度で最大値をとり、以降は低下し、105°C を越えると急激に低下する。一方水酸化マグネシウムは 100°C を越えると析出速度が急上昇する。

3. 考 察

3.1 スケール生成機構

アルカリスケール スケールの析出はスケール物質の溶解量が飽和溶解度を越えたときに起きる。アルカリスケールの場合、スケール物質の溶解量は炭酸物質の海水中における化学平衡に関係している。海水中の炭酸物質の 86.5% は重炭酸イオンとして存在し、残りのうち 13% が炭酸イオン、0.5% が炭酸ガスで溶存している¹⁾。

蒸発缶では海水温度を高めると重炭酸イオンが炭酸ガスと炭酸イオンに変わり、炭酸イオンが増加して炭酸カルシウムが析出し、

Fig. 6 Deposition rate of alkaline scale vs. brine temperature

Fig. 7 Mass balance of alkaline scale for the continuous operation without scale prevention in the flash evaporator

さらに海水温度が 80°C を越えると炭酸イオンが加水分解により炭酸ガスと水酸イオンに変わり、水酸化マグネシウムの析出が起きるといわれている⁹⁾。

スケールの組成比を示した Fig. 5 には浸管式蒸発缶のデータ⁹⁾が併記してある。蒸発缶ではブライン温度が 80°C を越えると炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの組成が変わり始める。これに対し多段フラッシュ蒸発器ではスケール組成の遷移開始温度が 105°C に高まっている。これは両者の蒸発機構の違いに起因する。すなわち多段フラッシュ蒸発器では加熱部と蒸発部が分けられ、加熱部の伝熱管面で蒸発が起きないように管内のブラインには $3\sim 5\text{ kg/cm}^2$ の圧力がかけてある。そこで炭酸ガスもブラインから離脱できず、Eq. (5), Eq. (7) の反応が起きづらくなり、このため炭酸物質の化学平衡が変化し、スケール組成遷移温度が高くなると考えられる。

多段フラッシュ蒸発器のブライン中では炭酸物質の化学平衡が Eq. (5) に従うという考えをやめて、次に示す基本的な関係に戻って考える必要がある。

ここでブライン中の炭酸の第1解離定数 K_1' 、第2解離定数 K_2' は、液の温度、濃度および圧力で変わる。

$$\begin{aligned} \text{p}K_1' &= 3404.71/T_B + 0.032786T_B - 14.7122 \\ &\quad - 0.19178C^{1/3} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_2' &= 2902.39/T_B + 0.02379T_B - 6.4710 \\ &\quad - 0.4693C^{1/3} \end{aligned} \quad (12)$$

これらの値の圧力補正は次式で与えられる³⁾。

$$\begin{aligned} \Delta \text{p}K_1' &= -(24.2 - 0.085t_B)(P/10,000 - 1)/(2.303R_gT_B/41.3) \\ &\quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{p}K_2' &= -(16.4 - 0.040t_B)(P/10,000 - 1)/(2.303R_gT_B/41.3) \\ &\quad (14) \end{aligned}$$

水酸化マグネシウムの析出は水酸イオン濃度に影響を受け、この水酸イオンは液中で水素イオンと次の平衡を保っている。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \cdot a\text{H}_2\text{O} \quad (15)$$

ここで水の解離定数 K_w は液温の関数であり、水の活量 $a\text{H}_2\text{O}$ は塩素イオン濃度 Cl の関数で表される¹⁰⁾。

$$\text{p}K_w = 4472.0/T_B + 0.01705T_B - 6.085 \quad (16)$$

$$a\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{食塩水の蒸気圧}}{\text{純水の蒸気圧}} = 1 - 0.000969Cl \quad (17)$$

炭酸物質の化学平衡と水の解離平衡を考慮し、Fig. 6 に示したスケール析出速度データを用いてプラント内のスケール成分の物質収支をとってみると Fig. 7 が得られる。本計算では炭酸物質の総和である全炭酸濃度 ΣCO_2 を最初に与えて、それから個々の炭酸物質の存在量を算出した。

$$\Sigma\text{CO}_2 = ([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) \times 44.01 \quad (18)$$

ブラインに圧力がかかっているため、炭酸ガスはすべてブライン中に溶存し、炭酸物質は炭酸カルシウムとして液中より析出する以外、減少しないと仮定した。計算結果をみると、液温の上昇につれて pH は徐々に低下し、水酸イオン濃度は増大し、炭酸イオン濃度は減少する。

このスケール物質の平衡から推察すると、炭酸カルシウムの析出速度が低温部でブライン温度の上昇につれて増大するのは、主に炭酸カルシウムの飽和溶解度の温度

係数が負であることに関係し、高温部で減少するのは炭酸イオン濃度の減少に原因している。水酸化マグネシウムの析出速度が高温部において増大するのは、昇温につれて炭酸イオン濃度が増加することと水酸化マグネシウムの飽和溶解度が減少すること起因している。

硫酸カルシウムスケール 海水中の硫酸カルシウム塩は無水塩 CaSO_4 、半水塩 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、二水塩 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の3形態をとる。各塩の飽和溶解度は液温と共存塩類濃度に関連があり、無水塩と半水塩の析出限界は液温の上昇に対し、急激に低濃度側に移るから、液温上昇がスケール析出の原因となる^{15,17)}。

ブライン最高温度 120°C 、濃縮比 2.0 の条件では、従来、硫酸カルシウムの析出はないとされており⁵⁾、今回の試験でも析出は認められなかった。

3・2 スケール成長速度

スケール成長速度 $dx/d\theta$ は一般に次式で表される¹⁸⁾。

$$\frac{dx}{d\theta} = \phi_d - \phi_r \quad (20)$$

スケール付着速度 ϕ_d は溶液中に懸濁している粒子の付着¹⁹⁾を無視すれば、スケール表面に溶解スケール物質が析出する速度となる。この場合、現象は液中からスケール表面へのスケール物質の拡散現象とスケール物質のスケール表面における表面晶析現象の二つの直列機構からなると考えられている¹²⁾。

$$\phi_d \cdot \rho = w = k_D(C_b - C_i) \quad (21)$$

$$= w = k_R(C_i - C_s) \quad (22)$$

またスケール剥離速度 ϕ_r は層流底層内の不規則な乱れ²⁾に関係していると考えられるが、まだ解明は不十分である。簡単な近似として、スケールの厚さ x と流れによるスケール表面での剪断応力 τ に関係づけられている⁷⁾。

$$\phi_r = x \cdot \tau / A_a \quad (23)$$

ここで A_a はスケール層の付着強度に関連した定数。

Eq. (21) と Eq. (23) を Eq. (20) に代入すると次式となる。

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{w}{\rho} - \frac{x\tau}{A_a} \quad (24)$$

スケール析出速度 w がスケール厚さ x および時間 θ に対し独立な場合には Eq. (24) は解が得られる。

$$x = \frac{w}{\rho} \frac{A_a}{\tau} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{A_a} \theta\right) \right\} \quad (25)$$

さらにスケール厚さ x は汚れ抵抗 f と Eq. (4) の比例関係を有するから、これを Eq. (25) に適用すると次式となる。

$$f = \frac{w}{\rho\lambda} \frac{A_a}{\tau} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{A_a} \theta\right) \right\} \quad (26)$$

試験結果によれば、汚れ抵抗の時間変化は Fig. 4 に示したように直線関係にある。これはアルカリスケールの場合、スケールの伝熱管への付着が強固でスケールの剥離がほとんど起きないことを意味し、すなわち Eq. (26) で定数 A_a が極端に大きな条件に相当する。このとき汚れ抵抗の時間変化は次式で表される。

$$f = \frac{w}{\rho\lambda} \theta \quad (27)$$

炭酸カルシウムの析出速度 スケール表面へのカルシウムイオンと炭酸イオンの拡散に関連して、析出速度 w^* は次式で表せる。

$$w^* = k_D \{ [\text{Ca}^{2+}]_b - [\text{Ca}^{2+}]_i \} \quad (28)$$

$$= k_D \{ [\text{CO}_3^{2-}]_b - [\text{CO}_3^{2-}]_i \} \quad (29)$$

ここで物質移動係数 k_D は円管内の十分に発達した乱流下での拡散現象として次式で与えられる¹¹⁾。

$$\frac{k_D}{v} \text{Sc}^{2/3} = 0.023 \text{Re}^{-0.2} \quad (30)$$

$$\text{Sc} = \nu / D_0 \quad (31)$$

$$\text{Re} = v \cdot d / \nu \quad (32)$$

Eq. (28) と Eq. (29) においてカルシウムイオンと炭酸イオンの物質移動を同程度とみなし、同一の物質移動係数 k_D を用いる⁷⁾。なおシュミット数 Sc を決めるイオンの拡散係数 D_0 には $0.36 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{h}$ という値を適用する⁷⁾。

スケール表面での晶析に関連して、析出速度は次式で与えられる。

$$w^* = k_R \{ ([\text{Ca}^{2+}]_i [\text{CO}_3^{2-}]_i)^{1/2} - K_{sp}^{1/2} \} \quad (33)$$

Eq. (33) にそれぞれ Eq. (28), Eq. (29) から得られる $[\text{Ca}^{2+}]_i$, $[\text{CO}_3^{2-}]_i$ を代入すると表面晶析速度係数 k_R が求められる。

$$k_R = w^* / \{ ([\text{Ca}^{2+}]_b - w^*/k_D) ([\text{CO}_3^{2-}]_b - w^*/k_D) \}^{1/2} - K_{sp}^{1/2} \} \quad (34)$$

Eq. (34) で $[\text{Ca}^{2+}]_b$, $[\text{CO}_3^{2-}]_b$ はブライン中の物質収支から定まり、溶解度積 K_{sp}' には次式を外挿して適用した³⁾。

$$K_{sp}' = (0.5115 - 0.0063t_B + 0.02892Cl) \times 10^{-6} \quad (35)$$

さて表面晶析速度係数 k_R は Arrhenius の式に従って温度変化すると考えられるので、次式を予想した⁷⁾。

$$\ln k_R = \ln A_f - \frac{E_a}{R_0 T_B} \quad (36)$$

10 段フラッシュ蒸発プラントの試験データを用いて算出した表面晶析速度係数 k_R とブライン温度 T_B の関係は Fig. 8 のようになり、 $\ln k_R$ と $1/T_B$ は直線で近似でき、次式が与えられた。

$$\ln k_R = 28.7 - \frac{21,500}{R_0 T_B} \quad (37)$$

Eq. (37) で活性化エネルギー E_a は $21,500 \text{ kcal/kg-mol}$

となり, Hasson ら⁷⁾の求めた値 $E_a = 20,700 \text{ kcal/kg-mol}$ とよく一致した。

水酸化マグネシウムの析出速度 スケール表面へのマグネシウムイオンと水酸イオンの拡散とスケール表面での晶析に関し, 次式が成り立つ。

$$w^* = k_D \{ [\text{Mg}^{2+}]_b - [\text{Mg}^{2+}]_i \} \quad (38)$$

$$= k_D \{ [\text{OH}^-]_b - [\text{OH}^-]_i \} \quad (39)$$

$$= k_R \{ ([\text{Mg}^{2+}]_i [\text{OH}^-]_i^2)^{1/3} - K_{sp}'^{1/3} \} \quad (40)$$

Eq. (38)~Eq. (40) において $[\text{Mg}^{2+}]_i$, $[\text{OH}^-]_i$ を消去すると, 水酸化マグネシウムの表面晶析速度係数 k_R が得られる。

$$k_R = w^* / \{ ([\text{Mg}^{2+}]_b - w^*/k_D) \{ [\text{OH}^-]_b - w^*/k_D \}^{2/3} - K_{sp}'^{1/3} \} \quad (41)$$

ここで物質移動係数 k_D は炭酸カルシウムの場合と同様マグネシウムイオンと水酸イオンの物質移動を同程度とみなし, イオンの拡散係数 D_v を $0.36 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ と仮定し Eq. (30) で与えられる。またマグネシウムイオンと水酸イオンの濃度はブライン中の物質収支から得られる。さらに溶解度積 K_{sp}' は温度¹⁰⁾と海水濃度⁹⁾に関係しており, 次式で整理される。

$$K_{sp}' = \{ (2.23 - 0.0211t_B) + (3.20 - 0.0553Cl) \} \times 10^{-11} \quad (42)$$

試験データを用いて算出した表面晶析速度係数 k_R とブライン温度 T_B の関係は Fig. 8 に示してある。表面晶析速度係数 k_R につき次式が得られた。

$$\ln k_R = 44.6 - \frac{36,600}{R_g T_B} \quad (43)$$

結 言

造水量 $100 \text{ m}^3/\text{d}$, 10 段フラッシュ蒸発式海水淡水化プラントを用いて, 蒸発器の伝熱管へのスケール付着現象を試験検討するとともに, スケール物質の物質収支に検討を加え, 次の結論を得た。

1) 低温部の伝熱管に炭酸カルシウム, 高温部の伝熱管に水酸化マグネシウムが付着した。両スケールの組成比が逆転する温度は 112°C であった。

2) 炭酸カルシウムの析出量はブライン中の炭酸物質の解離平衡に従って変化し, 水酸化マグネシウムは液温上昇による水酸イオン濃度の増加に関連して析出する。

3) アルカリスケールの伝熱管表面への付着は非常に強固であり, スケールの脱落が起きづらく, スケールの成長は表面晶析現象のみに着目すればよい。

4) 炭酸カルシウムおよび水酸化マグネシウムの表面晶析速度係数を得た。

5) 硫酸カルシウムスケールはブライン温度 120°C , 濃縮比 2 の条件で析出しないことを確認した。

Fig. 8 Crystallization rate coefficients of alkaline scales vs. brine temperature in the flash evaporator

【謝 辞】 本研究は通産省大型プロジェクト研究「海水淡水化と副産物利用」の一環として実施したものであり, ご指導いただいた工業技術院石坂誠一院長, 東京工業試験所加藤順次長, 後藤藤太郎課長, 吉留浩課長にお礼申し上げますとともに, 研究にご協力いただいたパブロック日立(株)興工場, 成田恒雄工場長, 池永義弘課長に感謝します。

Nomenclature

A_a	= constant of adhering strength of the scale	$[\text{Kg} \cdot \text{h}/\text{m}^2]$
A_f	= frequency factor	$[\text{m}/\text{h}]$
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	= activity of the water	$[-]$
C	= concentration	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
CF	= concentration factor	$[-]$
Cl	= chlorinity	$[\text{‰}]$
D_v	= diffusion coefficient	$[\text{m}^2/\text{h}]$
d	= inside diameter of the tube	$[\text{m}]$
E_a	= activation energy	$[\text{kcal}/\text{kg-mol}]$
F	= flow rate	$[\text{m}^3/\text{h}]$
f	= fouling factor	$[\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}]$
K_1'	= first dissociation constant of carbonic acid	$[\text{kg-mol}/\text{m}^3]$
K_2'	= second dissociation constant of carbonic acid	$[\text{kg-mol}/\text{m}^3]$
K_{sp}'	= solubility product	$[(\text{kg-mol}/\text{m}^3)^n]$
K_w	= dissociation constant of the water	$[(\text{kg-mol}/\text{m}^3)^2]$
k_D	= convective diffusion coefficient	$[\text{m}/\text{h}]$
k_R	= crystallization rate coefficient	$[\text{m}/\text{h}]$
P	= pressure	$[\text{Kg}/\text{m}^2]$
PR	= performance ratio	$[-]$
pH	= $-\log [\text{H}^+]$	$[-]$
$\text{p}K_1'$	= $-\log K_1'$, $\text{p}K_2' = -\log K_2'$, $\text{p}K_w = -\log K_w$	$[-]$
$\Delta \text{p}K_1'$	= pressure correction term of K_1'	$[-]$
$\Delta \text{p}K_2'$	= pressure correction term of K_2'	$[-]$
R	= thermal resistance	$[\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}]$
Re	= Reynolds number	$[-]$

R_g	= gas constant	[kcal/kg-mol $\cdot$ $^{\circ}$ K]
Sc	= Schmidt number	[—]
T	= temperature	[$^{\circ}$ K]
t	= temperature	[$^{\circ}$ C]
U	= overall heat transfer coefficient	[kcal/m 2 $\cdot$ h $\cdot$ $^{\circ}$ C]
v	= velocity	[m/h]
w	= deposition rate per unit area	[kg/m 2 $\cdot$ h]
w^*	= deposition rate per unit area	[kg-mol/m 2 $\cdot$ h]
x	= deposit thickness	[m]
[H $^+$], [OH $^-$], [H $_2$ CO $_3$], [HCO $_3^-$], [CO $_3^{2-}$], [Ca $^{2+}$],		
[Mg $^{2+}$] = molar concentrations of the species enclosed within the square brackets		
		[kg-mol/m 3]
θ	= time	[h]
λ	= thermal conductivity	[kcal/m 2 $\cdot$ h $\cdot$ $^{\circ}$ C]
ν	= kinematic viscosity	[m 2 /h]
ρ	= density	[kg/m 3]
Σ CO $_2$	= total carbonic acid	[ppm]
τ	= shear stress at the scale surface	[Kg/m 2]
Φ	= terms in Eq. (20)	[m/h]
<Subscripts>		
B	= brine	
b	= bulk	
c	= clean	
DP	= distillate product	
d	= deposition	
i	= interface	
r	= release	
S	= steam for evaporation	
s	= saturation	

Literature cited

- 1) Buch, K.: *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, **8**, 309 (1933)
- 2) Cleaver, J. W. and B. Yates: *J. Colloid & Interface Sci.*, **44**, 464 (1973)
- 3) Edmond, J. M. and J. M. T. S. Gieskes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 1261 (1970)
- 4) Elliot, M. N.: *Desalination*, **6**, 87 (1969)
- 5) Fabuss, B. M. and C. H. Lu: OSW R & D Report No. 258, U. S. Department of the Interior (1967)
- 6) Frankel, A.: *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, **174**, 312 (1960)
- 7) Hasson, D., H. Sherman and M. Biton: *Proc. 6th Intern. Symposium Fresh Water from the Sea*, **2**, 193 (1978)
- 8) Hillier, H.: *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, **1B**, 295 (1952)
- 9) Ishizaka, S. and M. Terada: *Report of National Chemical Laboratory for Industry*, **53**, 401 (1958)
- 10) Langelier, W. F., D. H. Caldwell and W. B. Lawrence: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 126 (1950)
- 11) Linton, W. H. and T. K. Sherwood: *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 258 (1950)
- 12) Shiotsuka, T. and K. Toyokura: *Kagaku Kōgaku*, **26**, 1263 (1962)
- 13) Spiegler, K. S.: "Salt-Water Purification", p. 10, 40, John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
- 14) Standiford, F. C. and J. R. Sinek: *Chem. Eng. Prog.*, **57**, 58 (1961)
- 15) Tanaka, Y., K. Nakamura and R. Hara: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **34**, 779 (1931)
- 16) The Chemical Society of Japan: "Chemical Handbook, Fundamental", p. 99, 102, 784, 993, Maruzen, Tokyo (1975)
- 17) Toriumi, T., T. Kuwabara and R. Hara: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **36**, 1651 (1933)
- 18) Watkinson, A. P. and O. Martinez: *Trans. ASME, J. Heat Transfer*, **97**, 504 (1975)
- 19) Yoshioka, N., C. Kanaoka, H. Emi and M. Makino: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 843 (1973)

(1979 年 7 月 5 日受理; 化学工学協会第 13 回秋季大会 (名古屋, 1979 年 10 月) にて発表)

Alkaline Scale Formation in a Multi-Stage Flash Evaporation-Type Desalination Plant

Kenkichi Izumi, Akira Yamada, Toshio Sawa
and Sankichi Takahashi

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 317

Scale formation on the heat transfer tubes in a multi-stage flash evaporation-type desalination plant was examined by using a 10-stage flash evaporator with a capacity of 100 m 3 /d.

In a 100-hour continuous operation test, sulfate scale did not precipitate, but a large quantity of alkaline scales formed on the surface of the tubes in the brine heater and the condensers of the evaporator. The major component of the alkaline scales was calcium carbonate at the low-temperature section and magnesium hydroxide at the high-temperature section.

Formation of alkaline scales is related to the dissociation equilibrium of carbonic acid in the brine. In submerged tube-type evaporators, the brine evaporates on the surface of the tubes. On the other hand, in flash evaporators the brine does not evaporate in the tubes. Therefore the behavior of carbonic acid in the brine in the flash evaporator differs from that in the submerged tube-type evaporator.

As the results of calculation of the mass balance of carbonic acid in the flash evaporator using scale deposition rate data crystallization rate coefficients, k_B , for calcium carbonate and magnesium hydroxide were obtained as a function of brine temperature.