海水淡水化装置の材料について

佐 藤 史 郎*

1. 海水淡水化の方法

海水から直接に良質の淡水を得る試みは19世紀後半における船用機関の普及に伴い、ボイラ給水を確保する必要から始まった。

まず浸管式海水蒸留装置が開発され、主として船用に用いられた。その後沿岸用大型造水装置の開発が進められた。1956年に英国 Weir 社の Frenkel および同 Westgarth 社の Silver により多段フラッシュ法 (multi stage flash process, 以下 MSF 法と略す) が提唱された。翌 1957 年に段数 4 の MSF プラントがクエイトに建設された。その後、20 年余りの間に MSF プラントは開発段階を経て実用段階に入り、今日では図 1 に示すようなプラントの規模の拡大⁽¹⁾と普及が急速に進展している。1978 年 1 月現在、世界には造水能力 350 万トン/日の淡水化プラントが中近東をはじめとして存在しその大部分を MSF 法が占めている。

図 1 MSF プラントのユニット当りの造水能力の推移⁽¹⁾。

* 住友軽金属工業株式会社技術研究所次長
On the Materials for Desalination Plants and their Problems—Particularly on the Heat Exchanger Tube Materials; Shiro Sato (Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Ind. Ltd, Nagoya)
1978 年 2 月 22 日受理

MSF 法以外の蒸留法としては多重効用法 (ME) に属する薄膜垂直管型 (VTE) と同水平管型 (HTE) が既に実用化されている。蒸気圧縮法 (VCE) もまた改良が加えられて実用化されている。

一方、膜法による海水淡水化技術の研究も極めて旺盛に行なわれている。電気透析法と逆浸透法であるが、海水の淡水化に本格的に用いられるには今一步のところまで至っていない。

冷凍法の研究も引続いて行なわれてきたが実用されるには至っていない。

海水淡水化プラントの各方式の詳細と特徴については既に解説や論文が発表されているのでそれらを参照されたい^{(2)~(4)}。

MSF プラントにおいては伝熱管が全プラントコストに占める比率が極めて大きく、最近の大型プラント (2~3 万トン/日) においては約 10% に達している。したがって、MSF プラントにとって伝熱管材料の選択とその保守はとりわけ重要な問題と言わねばならないであろう。

通商産業省工業技術院の大型技術研究開発制度による海水淡水化と副産物利用の研究開発プロジェクトにおいて、大容量の高流速長管式 MSF プラントが研究開発の対象にとりあげられ、いくつかの項目について 1969 年より 8 年間にわたり研究された。その中の 1 つとして伝熱管材料がとりあげられ、主としてブラインに対する各種伝熱管材料の耐食性について研究された。

これに先だって、米国 OSW によっても 1966 年より材料研究センターが設置され、主として各種伝熱管材料のブラインに対する耐食性の研究が行なわれてきた。このことは MSF プラントにおける伝熱管材料の研究の重要性を示しているものと考えられる。

2. 多段瞬間蒸発 (MSF) 法

図 2 は MSF プラントの系統図である。この例は発電・海水淡水化の二重目的プラントであって、今日、中近東産油諸国などでさかんに建設されている最も一般的なタイプである。

図 2 において、海水はまず熱放棄部の伝熱管の管内に

図2 発電-海水淡水化(MSF)2重目的プラントのフローチャート。

導かれ、外面側の蒸気によって加熱される。その一部は炭酸スケール生成防止のための処理を受ける(後述)。処理された海水のみが蒸発室を出てきた濃縮海水(以下ブラインと称す)と合体して循環ブラインとなり、熱回収部の伝熱管内を流れ、伝熱管外の蒸気を凝縮させながら、順次温度を高めていく。そして、循環ブラインはブライン加熱器に入り、加熱され、熱回収部第1段蒸発室に放出される。蒸発室の圧力は循環ブラインの飽和蒸気圧よりも低く保たれているのでブラインはフラッシュ蒸発する。残ったブラインは第2段以降の蒸発室へ入り、段数に応じて温度と圧力を下げながら蒸発を続け、熱回収部を出て、さらに熱放棄部に入り最後の蒸発を行なう。

その後、ブラインの一部は廃棄され、残りのブラインは循環ブラインとなって系内を再び循環する。

MSFプラントはつぎの基本事項によって類型化される。

(1) 長管式と短管式

伝熱管の長さ方向がブラインの流れに平行に配置される方式を長管式と称し、伝熱管の長さ方向がブラインの流れと直交する方式を短管式と称する。前者は長尺の伝熱管を用い蒸発室を隔壁で区切ることににより、段ごとの水室が省略でき、それによって建設コストとポンプ動力を節約することができることが利点であるが、メンテナンスにはやや困難を伴うとされている。

(2) スケール抑制法

炭酸カルシウムの析出を抑制するために酸(主として硫酸)を添加し、炭酸水素イオンを分解除去し、その後pHを自己回復またはアルカリ添加によって7程度に回復させて循環ブラインとする方法が酸添加法である。これに対して、重合リン酸塩であるトリポリリン酸を主体とする薬品、たとえばヘーゲバップを2~5 ppm添加してスケールの抑制を図る方法が薬品添加法である。

前者はブライン温度394 Kまで運転可能であり、熱効率が高い。しかし、pHの調節不良や炭酸ガスの発生に

表1 クエイト電水省 MSF プラント各部材料の選択。(1~12は図3参照)

	各 部 名 称			材 料
熱 交 換 器	1	胴 体	炭素鋼	
	2	蒸発器蒸発室	炭素鋼エポキシライニング	
		水 室	炭素鋼ゴムライニング, プラスチックコーティング, ゴムペイント	
		熱放棄部	炭素鋼エポキシコーティング4回塗り	
		熱回収部	同 上	
	3	ブライン加熱器	30%キュープロニッケル	
		伝熱管	アルミニウム黄銅	
		熱放棄部	30%キュープロニッケル	
		熱回収部	ネーバル黄銅	
	4	管 板	同 上	
		熱放棄部	同 上	
		熱回収部	同 上	
	ブライン加熱器	炭素鋼		
5	管支持板	ステンレス (316 L)		
6	抽気用隔板	同 上		
7	ブライン用オリフィス	同 上		
8	抽気用オリフィス	同 上		
9	デミスター	ステンレス (316 L) またはモネル		
10	ブライン飛沫防止板	ステンレス (316 L)		
11	抽気用配管	同 上		
12	蒸留水トレイおよび通路	同 上		
	マンホール	同 上		
脱 気 器		脱気器コンデンサー胴体	ステンレス (316 L)	
		同 上 冷却管	チタン	
		同 上 管 板	30% キュプロニッケル	
ポ ン プ		海水およびブラインポンプ	ステンレス	
		蒸留水ポンプケーシング	青 銅	
		同 上 インペラー	ステンレス	
		加熱器ドレンポンプ		
		ケーシング, インペラー	青 銅	
		シャフト	ステンレス	
		ベアリング冷却コイル	30% キュプロニッケル	

よる腐食の危険性が大きい。後者は最高ブライン温度が 366 K に制限されるが、運転管理が容易であることが利点とされている。

3. MSF 装置に用いられる材料

MSF プラントの製品は水であるため、製品はあくまでも安定して安価に供給されなければならない。MSF プラントの材料には耐食性を主体とした信頼性と経済性がとりわけ強く要求される。

今日、MSF プラントについて世界で最も豊富な経験を持つ機関はクエイト政府電水省(ministry of electricity and water)であろう。クエイト電水省は原則として短管式、薬品添加法により運転してきており、重大なトラブルを経験していないと言う。当事者の経験にもとづく MSF 構成材料の最新の材料選択⁽¹⁾は表 1 のようである(蒸発器断面図 図 3 参照)。伝熱管として 30% キュプロニッケル、アルミニウム黄銅およびチタンが熱放棄部とブライン加熱器、熱回収部および脱気器コンデンサーにそれぞれ使い分けられていることが注目をひく。

図 3 蒸発器断面の概念図(表 1 参照)。

一方、酸添加法の実績を持つサウジアラビアの当事者によって示された材料の選択も⁽⁵⁾、クエイト当局者によるものとはほとんど差がない。両者ともに、蒸発室で発生する炭酸ガスによる腐食促進作用を指摘している。とくに、前者は遊離炭酸の影響を強調し、たとえば、蒸発室腐食対策として熱回収部 1~6 段のシェル(胴)はステンレスまたはモネルのライニングの採用を推奨している。

4. 伝熱管と腐食

熱放棄部、熱回収部およびブライン加熱器の伝熱管の伝熱面積比はそれぞれ 10%, 87% および 3% 程度である。実用されている伝熱管材料は下記のものであり、価格は(a)~(f)の順で高くなるとみてよい。

- (a) アルミニウム黄銅(Cu-22% Zn-2% Al-0.04% As)

- (b) 10% キュプロニッケル(Cu-10% Ni-1.0~1.8% Fe)
 (c) 高鉄入り 10% キュプロニッケル(Cu-10% Ni-1.5~2.0% Fe)
 (d) 30% キュプロニッケル(Cu-30% Ni-0.4~1.0% Fe)
 (e) 高鉄マンガン入り 30% キュプロニッケル(Cu-30% Ni-1.7~2.3% Fe-1.5~2.5% Mn)
 (f) チタン

図 4 は 1971 年および 1975 年における世界の海水淡水化プラントの伝熱管材料の使用状況を示したものである⁽⁶⁾⁽⁷⁾。アルミニウム黄銅よりも 10% キュプロニッケルをより多く採用する傾向がうかがえる。最近、大容量プラントの 1 つにおいて全量チタン管を使用するものが決定をみた。今後の発展を期待しているむきも多い。

伝熱管の寸法は外径 25~32 mm, 肉厚 0.9~1.2 mm (銅合金管) または 0.5~0.7 mm (チタン管), 長さ 9~25 m 程度のものが一般的である。

つぎに伝熱管材料の選択に関する二、三の話題について紹介しよう。

A: アルミニウム黄銅, B: 10% キュプロニッケル, B': 高鉄 10% キュプロニッケル, C: 30% キュプロニッケル, C': 高鉄マンガン 30% キュプロニッケル

図 4 MSF プラントにおける伝熱管材料選択の傾向。(1971: A.D. Little による⁽⁶⁾, 1975: 住友軽金属による⁽⁷⁾)

(1) 銅合金管⁽⁷⁾

今日の MSF プラント用伝熱管市場を二分しているものはアルミニウム黄銅と 10% キュプロニッケルである。

図 5 は米国⁽⁸⁾と日本⁽⁹⁾において種々の条件のブライン中で行なわれた伝熱管材料の腐食試験データの中から、アルミニウム黄銅と 10% キュプロニッケルの対応するデータを取り出し、前者の腐食速度 X (mm/y) に対する後者の腐食速度 Y (mm/y) の関係を図示したものである⁽⁷⁾。83 対におよぶデータは温度、溶存酸素、pH、試験期間などが各試験設定条件に応じて変動しており、腐食速度も 0.005~0.5 mm/y と極めて広範囲に分布して

図5 ブライン中におけるアルミニウム黄銅と10% キュプロニッケルの耐食性の比較。

いる。しかし、 Y/X は6点を除外すればいずれも0.5～2.0の範囲内にあり、大差は存在しない。ブラインの条件と腐食試験結果をさらに検討したところ、373 K以上で溶存酸素20 ppb以上の場合に限り Y/X が平均0.69で最も低いことがわかった。換言すれば、正常なブライン条件である溶存酸素10 ppb以下においては両者間に顕著な差は存在せず、腐食率も0.004～0.04 mm/y⁽⁹⁾である。

現在、世界最大のMSFプラントである香港楽安排プラント(3万トン/日×6基)においては熱放棄部、熱回収部およびブライン加熱器にすべてアルミニウム黄銅管が採用されて3年余を経過し、問題を生じていない。

クエイトでは1957～1960年に建設された5プラントにおいて、すべての伝熱管に30%キュプロニッケル管が使用されたが、1965年以降に建設された14プラントにおいては熱回収部は1段目および2段目を除き、すべてにアルミニウム黄銅管を使用している⁽⁶⁾。そして熱放棄部の約半数にもアルミニウム黄銅管を採用している。

このような例からみても、キュプロニッケルよりも安価なアルミニウム黄銅がより多く使用されることが妥当であるものと考えられる。しかし、図4に示したように1975年の実績としては10%キュプロニッケルの選択が増してきており、一見、矛盾する。このことは、最近の海水淡水化プラントの建設が中近東産油国を中心とするもので、その中には立地条件などから信頼性に重点をおいた材料選択を行うことが必要であったものがかなり含まれていることと関係があるものと考ええる。

MSFプラントの伝熱管市場の将来の傾向として、高級材料への指向、つまりアルミニウム黄銅よりキュプロニッケルやチタンへの指向を指摘するむきもあるが、こ

れに必ずしも十分な根拠があるとは思われない。むしろ、メンテナンスをはじめとする技術の向上により安価なアルミニウム黄銅が全般的に採用されるようになる可能性も無視できないと思う。

(2) チタン管

昨年末に東京で開催された“脱塩、水再利用国際会議”において、チタン管をMSFプラントに用いた経験について2つの異なった内容の発表がなされて注目をひいた。

その1つ⁽¹⁰⁾はチタン管を伝熱管として全面的に採用して操業してきたVirgin IslandのSt. Croixの1.5 MGDのMSFプラントの例である。そこでは10年余におよぶ極めて満足すべきチタン伝熱管の実用結果が報告された。他の1つ⁽¹¹⁾はチタン管をMSFプラント熱回収部に用いたところ、高温段において、数か月にして激し

いすき間腐食を発生した例である。

設計および操業条件において両者間に大きな差はなかったとみられるが、前者においてチタン管はチタン管板に拡管取付後シール溶接されていたのに対し、後者においてシール溶接はされていなかった。そして、後者の拡管取付部で激しいすき間腐食の発生をみたのである。すき間腐食はブライン温度361 K以上の段において生じていた。

発電プラント復水器における使用経験も併せてチタン管の問題点をあげればつぎのようである。

(i) すき間腐食

写真1は筆者らのすき間腐食再現実験においてみられたすき間腐食部の断面状況を示す。チタンの酸化物 TiO_2 の形成がみられる。また、筆者らの実験において

写真1 チタン管とチタン管板接合部に生じたすき間腐食部の断面(×100)。
腐食媒: 6% NaCl, 温度 398 K
期 間: 28 日

チタンは銅合金と組合された場合、399 K のブライン中でもすき間腐食を生じないもののようである。

すき間腐食に耐えるチタン合金としては以前から Ti-0.2% Pd 合金が知られている⁽¹²⁾。最近 Ti-0.3% Mo-0.8% Ni 合金が米国で開発され⁽¹³⁾、関心を集めている。今後の発展が期待される研究分野であろう。

(ii) 水素吸収

チタンの特徴的な損傷の 1 つとして水素吸収とそれに伴う脆化の問題がある。

$$E = 0.016 - 0.059 \text{ pH}$$

写真 2⁽¹⁴⁾は陰極防食された復水器のチタン管の末端部にみられた水素吸収を示す。チタンは酸素を含む海水中において電位 0~+0.3 V (SCE) を示し、単独では水素吸収を起さないこととなる。しかし、陰極防食を行ったり、または異種卑金属と接触している場合には陰極電流の作用により電位の降下を生じ、水素吸収の臨界電位を下回って水素吸収を生ずるものとみられている。なお、海水中における水素吸収電位は約 -0.7 V (SCE) であることが実験により確められている⁽¹⁴⁾。

写真 2 チタン復水器管の水素吸収。(×400× $\frac{2}{3}$)
腐食媒：海水、外部電源式陰極防食装置あり、電位：-1.0~-1.4 V (SCE)

他にブライン加熱器および熱回収部高温段のチタン管が中央部においても水素吸収を生じた例がある⁽¹⁵⁾。水素の侵入経路がブライン側か蒸気側か、よくわかっていない。脱気ブライン中においてチタンの電位は著しく低下することがありうるので⁽¹⁵⁾、脱気条件下でチタンが単独で水素を吸収する可能性もないではない。上記事例に関して次式で示される反応 (Schikorr 反応) との関係も指摘されている⁽¹⁶⁾。

(iii) ガルバニック腐食

海水やブライン中のチタンは一般に貴電位を示す。そ

のため、銅合金製の管板はガルバニック腐食を受けることがある。写真 3 はチタン管による復水器ネーバル黄銅管板のガルバニック腐食の例である。類似例は MSF プラントにもみられている。対策として管板面に適当なコーティングを施すこと、陰極防食を施すことが実施されている。電気防食の実施に当っては水室内の電位分布を考慮しつつ、管板の腐食とチタン管の水素吸収の両者を抑制しうる範囲、-0.45~-0.70 V (SCE)、に管板面電位を調節することが必要である。

写真 3 チタン管による銅合金管板のガルバニック腐食。
腐食媒：海水

5. 管板材料

プラントの大容量化につれ、伝熱管を固定する管板の所要量は造水容量の増大を上回る比率で増大するので、管板材料は材料コスト面から無視できなくなってきた。このことは管板径が増大すれば、設計強度面から板厚の増加が必要となるからである。

TEMA⁽¹⁷⁾によれば、管板の厚さ T は次式で与えられる。

$$T = (FG/2) \sqrt{P/S}$$

T : 管板の厚さ (m), F : 形状による常数であって MSF プラントの場合は 1.0, G : ガスケットパッキング部の平均径 (m), P : 設計圧力 (MPa), S : 材料の許容応力 (MPa), 一般に ASME CODE⁽¹⁸⁾ による、上式により管板径と肉厚の関係を代表的な管板材料について求めて図示すれば図 6 のようになる。肉厚を減ずるためには S 値つまり強度の大きい材料が望ましい。

一方、管板を蒸発器などの熱交換器胴体に固定する方法にボルトを使用する方式と管板と胴を溶接接合する方法がある。コスト面からは溶接方式が優れているので管板材料は鋼と溶接可能なものであることが好ましい。

従来、管板にはネーバル黄銅板 (Sn 入り $\alpha + \beta$ 黄銅) が用いられてきたが、強度と溶接性において、アルミニウム青銅板の方が大幅に優れている。

図6 管板径と所要厚さの関係 (TEMA⁽¹⁷⁾ および ASME⁽¹⁸⁾ にもとづく)。

管板用アルミニウム青銅には α 相、 $\alpha+\beta$ 相を基とする2つのタイプの合金が考えられるが、耐食性に関する要求から α 相または α 相+ κ 相合金が好ましい。これは管板のような大型製品において β 相を含む合金は析変態 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ の結果、 γ_2 相を網目状に析出し、冷却海水中において選択腐食を生じて重大な損傷を生じた例が報告⁽¹⁹⁾されているからである。MSFプラントにおいては高温であること、塩分濃度が高いこと、さらに場合によってはチタン管によるガルバニック作用が加わるのでアルミニウム青銅板の材質については十分に慎重であらねばならない。

この意味でアルミニウム青銅板のJIS 6161には不安があり、 α 相中に強度を高めるための微細な κ 相粒子を均一に分散させた高ニッケルアルミニウム青銅⁽²⁰⁾(写真4)が理想的である。ASTM C 614または、同630, JIS 6280がこれに該当する。今後の検討課題であろう。

写真4 アルミニウム青銅 C 630 (Cu-9% Al-5% Ni-3% Fe) の組織, $\alpha+\kappa$ 相。($\times 100$)

6. 結 び

今日の海水淡水化プラントの過半を占める多段フラッシュ (MSF) 型淡水化プラントの材料について概説するとともに、二、三の話題について紹介した。MSFプラントは既に20年余りの運転実績を有するものもないではないが、従来、地理的な事情もあって、材料に関する問題が大きく提起されることは少なかった。限られた報告から読みとれることとしては、ガスを含む蒸気側の腐食問題が最もやっかいな問題であったようである。

伝熱管材料の選択については、コスト対効果の関係から、高級材料を指向する傾向と経済的な材料を指向する傾向とが実在し、材質の選択が標準化されるにはほど遠い現状にある。

今日大型プラントが中近東を中心に続々と建設されており、いずれ多くの実績に接しうることとなる。

伝熱管材料の研究として、アルミニウム合金と鋼に関するものも実施されてきたが、実用化されるには至っていない。また、他の蒸留法、ME法、VTE法、HTE法などによるプラントも無視してよいわけではない。しかし、紙面の制約もありこれらについてはふれることができなかった。

文 献

- (1) M. Abu-Eid and A. G. Fakhoury : *Proc. International Congress on Desalination and Water Reuse*, Dec., Tokyo, (1977), 263.
- (2) 火力発電技術協会海水淡水化委員会：火力発電 (海水淡水化特集号), **19**(1968), 647.
- (3) 石坂誠一他：火力原子力発電 (造水特集号), **26**(1975), 117.
- (4) 山辺武郎他：日本海水学会誌 (特集号), **25**(1971), 1.
- (5) T. G. Temperley : *Proc. 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Sep., Heidelberg, (1973), 2-221.
- (6) E. H. Newton, J. D. Birkett and J. M. Ketteringham : *Survey on Materials Behavior in Large Desalting Plants Around the World*, Arthur D. Little Inc., (1972), 116.
- (7) S. Sato and K. Nagata : *Proc. Fifth International Symposium on Fresh Water from the Sea*, May, Alghero, (1976), 123.
- (8) A. Cohen and P. F. George : *Materials Protection and Performance*, **13**(1974), No. 8, 26.
- (9) 中村寿雄, 渡辺幸健, 佐藤史郎, 立石 武：防食技術, **25**(1976), 299.
- (10) J. A. S. Green, B. W. Gamson and W. F. Westerbaan : *Proc. International Congress on Desalination and Water Reuse*, Dec., Tokyo, (1977), 359.
- (11) S. Kido and T. Shinohara : *ibid.*, 369.
- (12) Imperial Metal Ind. : *Titanium Information Bulletin*, (1973).

- (13) L. C. Covington : Metal Progr., Feb., (1977), 38.
- (14) 山口 誼, 恩田勝弘, 広瀬仁志, 佐藤史郎, 田部善一, 下野三樹雄, 野世溪精 : 火力原子力発電, **25** (1974), 132.
- (15) 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸健, 中村寿雄, 浜田忠嗣 : 防食技術, **25** (1976), 311.
- (16) 梅野秀雄 : 金属, 7月臨時増刊号(チタンのすべて), (1976), 30.
- (17) *Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association*, Fourth Ed., New York, (1959), 44.
- (18) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, section VIII, (1977), Division 1, 234.
- (19) R. B. Niederberger : Mod. Cast. Mar., (1964), 115.
- (20) 佐藤史郎, 福田保夫 : 住友軽金属技報, **8** (1967), 213.

「ノート」から

地域別淡水化プラント(1977年1月末現在で建設中のものを
含む。米国内務省による)(週間ダイヤモンドより)

地 域 名	プラント数	造 水 能 力 (1000 m ³ /日)
米 国	481	379.7
そ の 他 米 国 圏	29	71.2
北アメリカ(米国を除く)	59	55.7
中 央 ア メ リ カ	42	138.2
南 ア メ リ カ	25	28.0
ヨ ー ロ ッ パ	197	389.2
英国・アイルランド	66	61.0
ア フ リ カ	132	319.2
中 近 東	329	1822.6
ア ジ ア	114	318.0
オーストラリア	17	10.2
ソ 連	7	115.1
合 計	1498	3708.1

アブダビ海水淡水化プラント 72000 m³/日