

日本原子力学会「水化学部会」第37回定例研究会

補機冷却水系の水化学

—開放循環冷却水系および密閉冷却水系で発生する
各種障害の原因と対策—

2019年11月14日

栗田工業株式会社
小倉和美



本報告では

- 補機冷却水系の①開放循環冷却水系、②密閉冷却水系に関して、
- その構造・機構
- 発生しうる障害の原因とその対策と原理（腐食、スケール、スライム）
- について概説する。

対象物を
安定して、**安全**に、**安価**に冷却する。

そのための水処理

安定

腐食やスケールなどによる緊急停止の防止

安全

人や環境に有害な物を極力使用しない
レジオネラ属菌などの有害細菌の防止

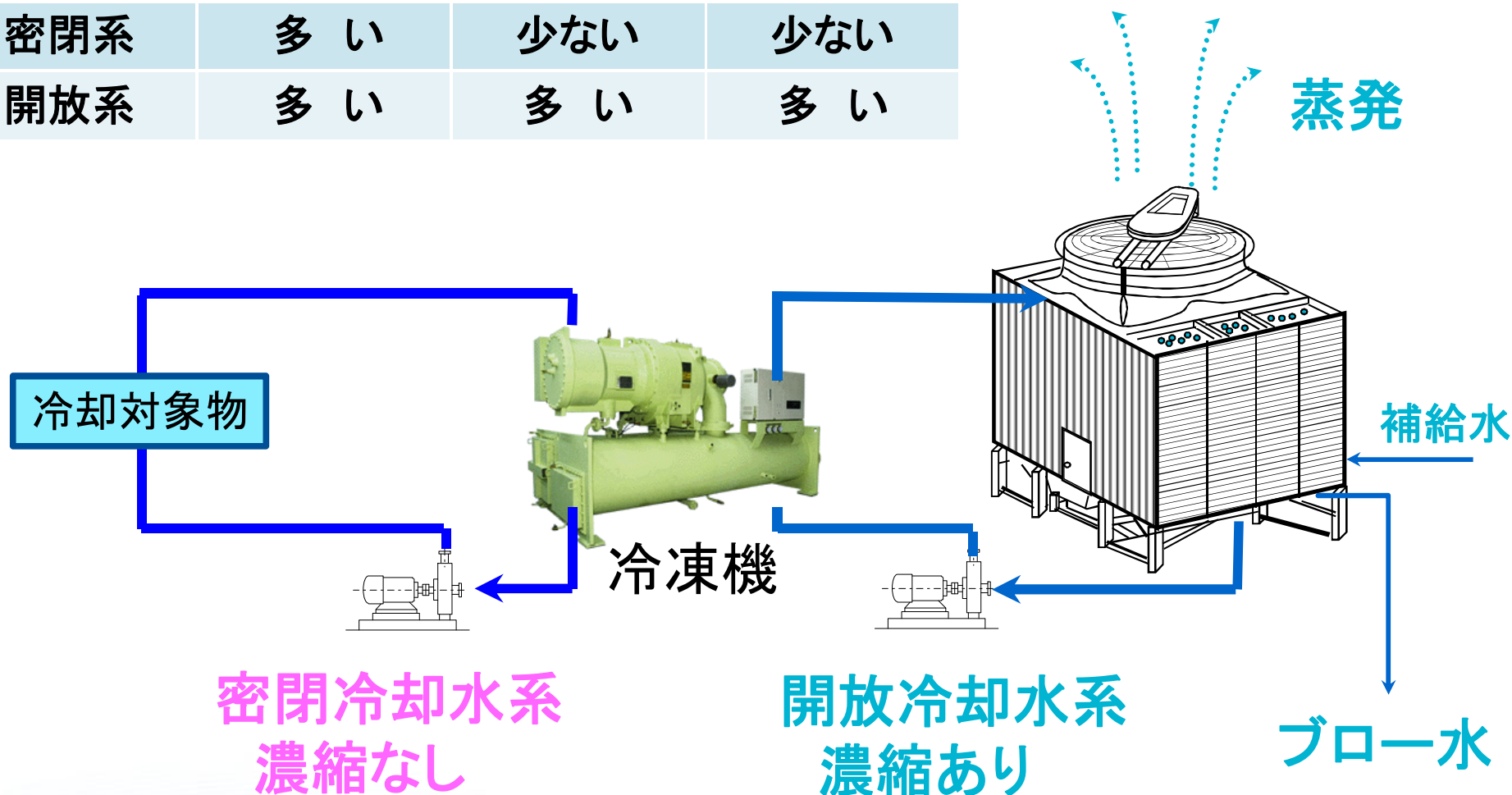
安価

熱交器チューブの汚れ防止で省エネルギーを実現
濃縮倍数をなるべく上げ、用排水・薬品コストを低減

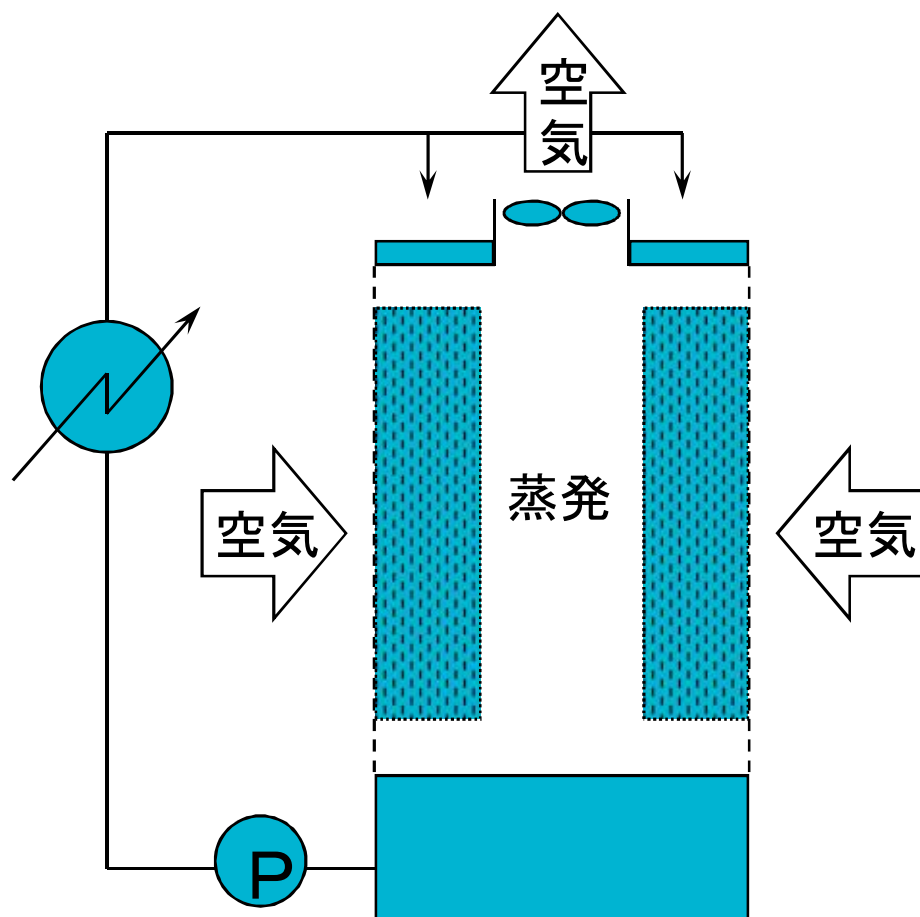
- 開放循環冷却水：対象物を冷却した水を冷却塔に循環させ、水の蒸発による潜熱で水を冷却し、再循環・再利用するもの
- 密閉冷却水系：対象物を冷却した水を熱交換器を介して冷却して再循環・再利用するもの
類似の設備として密閉温水系もある
- 一過式冷却水系：河川水や海水を熱交換器に通水して熱媒体を冷却し、温度上昇した水は環境中にもどす（発電所の復水器など）

開放循環冷却水系と密閉冷却水系

	腐食	スケール	スライム
密閉系	多い	少ない	少ない
開放系	多い	多い	多い



開放循環冷却水の原理



水の蒸発潜熱

= 580kcal/kg

= 1kgの水が蒸発すると580kcalの熱を奪う

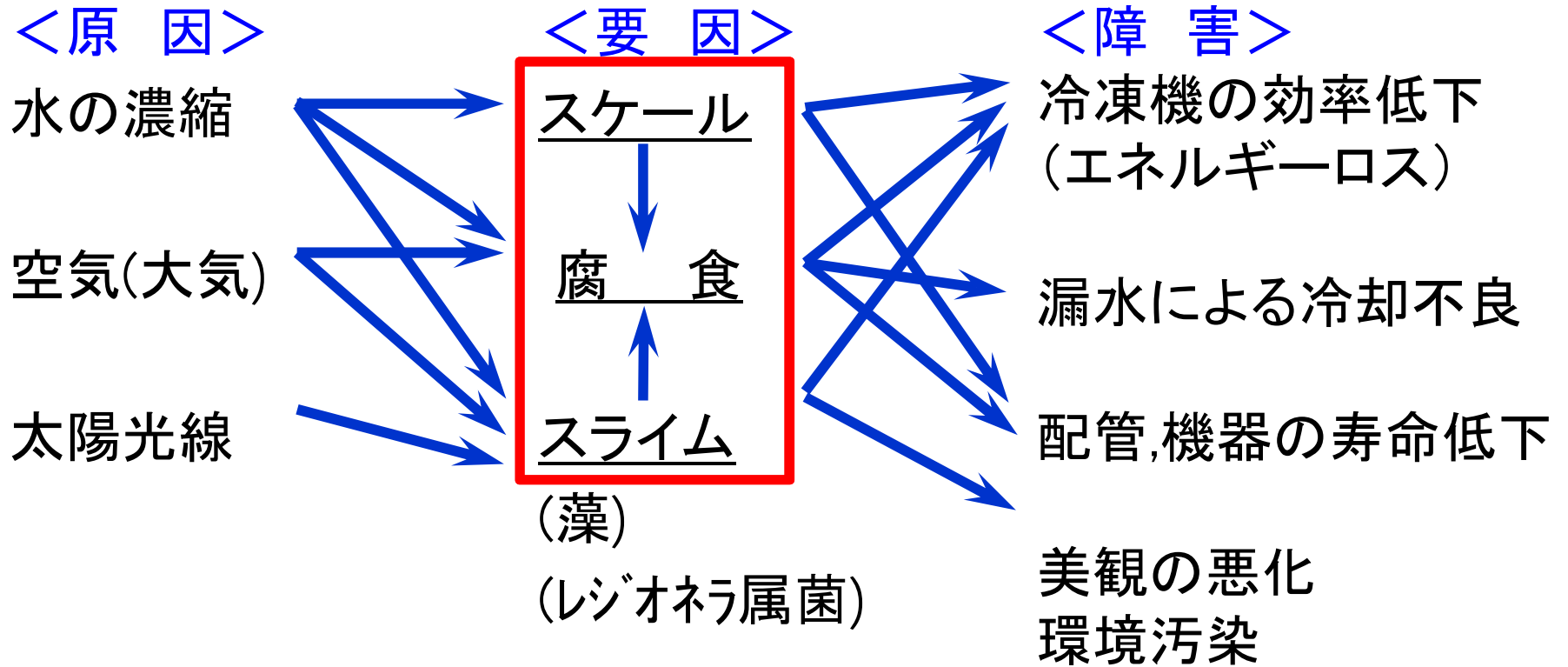
= 循環水量が100m³/hの冷却塔で1m³/hの水が蒸発すると水温は5.8℃低下する

水中,大気中に含まれる障害原因物質



	水中	大気中
スケール性	Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SiO_2	-----
腐食性	Cl^- , SO_4^{2-} , O_2	SO_x , NO_x , O_2
汚れ成分	SS (浮遊固形分)	土砂, 粉じん
微生物栄養源	炭化水素など	有機溶媒など

開放循環冷却水における障害の要因と原因



ある意味では「自然の摂理」

冷却水で発生する障害の要因

腐食

冷却水の濃縮による塩化物イオンや硫酸イオンなどの腐食因子の増加、溶存酸素の存在などの環境により鉄などが錆びる



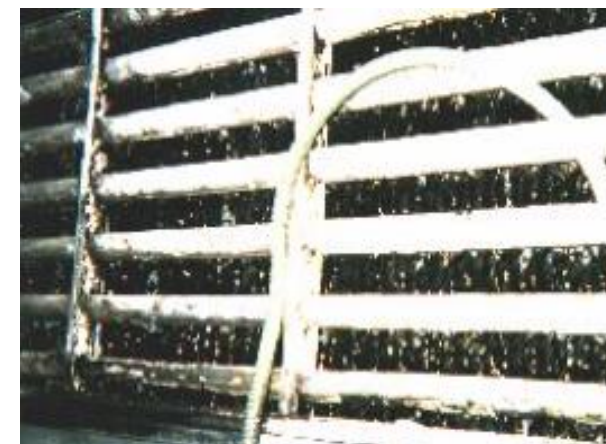
スケール

冷却水の補給水には多くの溶解塩類が含まれ、蒸発などの要因により濃縮が起こり、溶解塩類が析出する



スライム

スライムとは水中で発生した細菌・カビ・藻類に汚濁物質が混ざり合った物



- ①熱効率の低下 ②熱交換器の閉塞 ③ポンプ圧上昇
④流量低下 ⑤外観が汚い ⑥スラッジの堆積



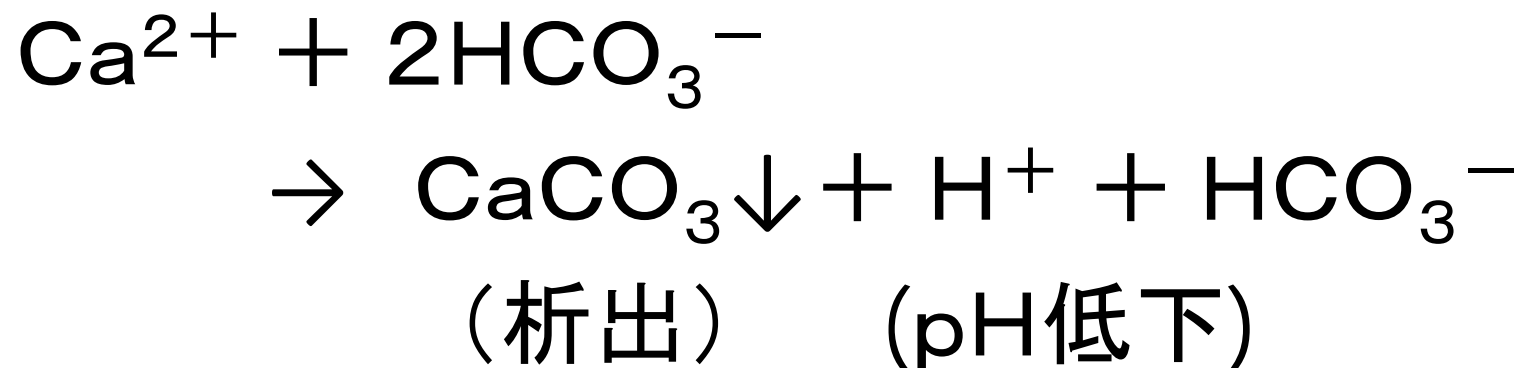
生産への影響(プラント停止)・機器の寿命低下

主な物質の熱伝導率

	組成	熱伝導率 (W/m・K)
スケール	シリカ系スケール	0.2~0.5
	炭酸カルシウム	0.5~0.7
	りん酸系スケール	0.6~0.8
スライム	水	0.6
腐食生成物	酸化鉄(ヘマタイト)	3~6
	四三酸化鉄(マグネタイト)	1
金属	軟鋼	53
	銅	400

0.5~1mm厚のスケールは、1m厚の銅に相当する

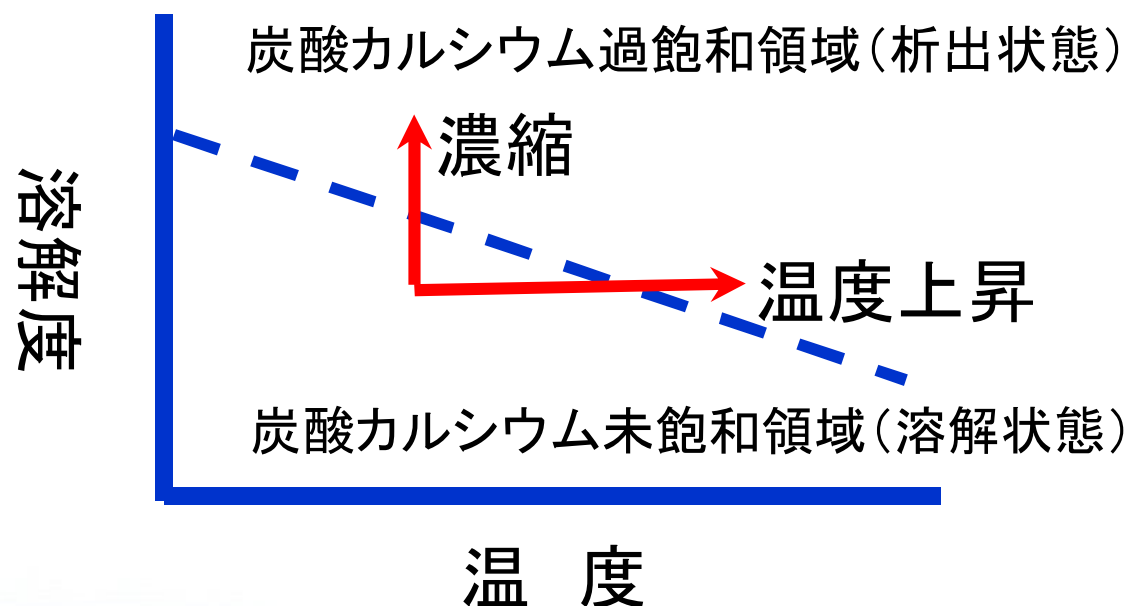
炭酸カルシウムの析出反応



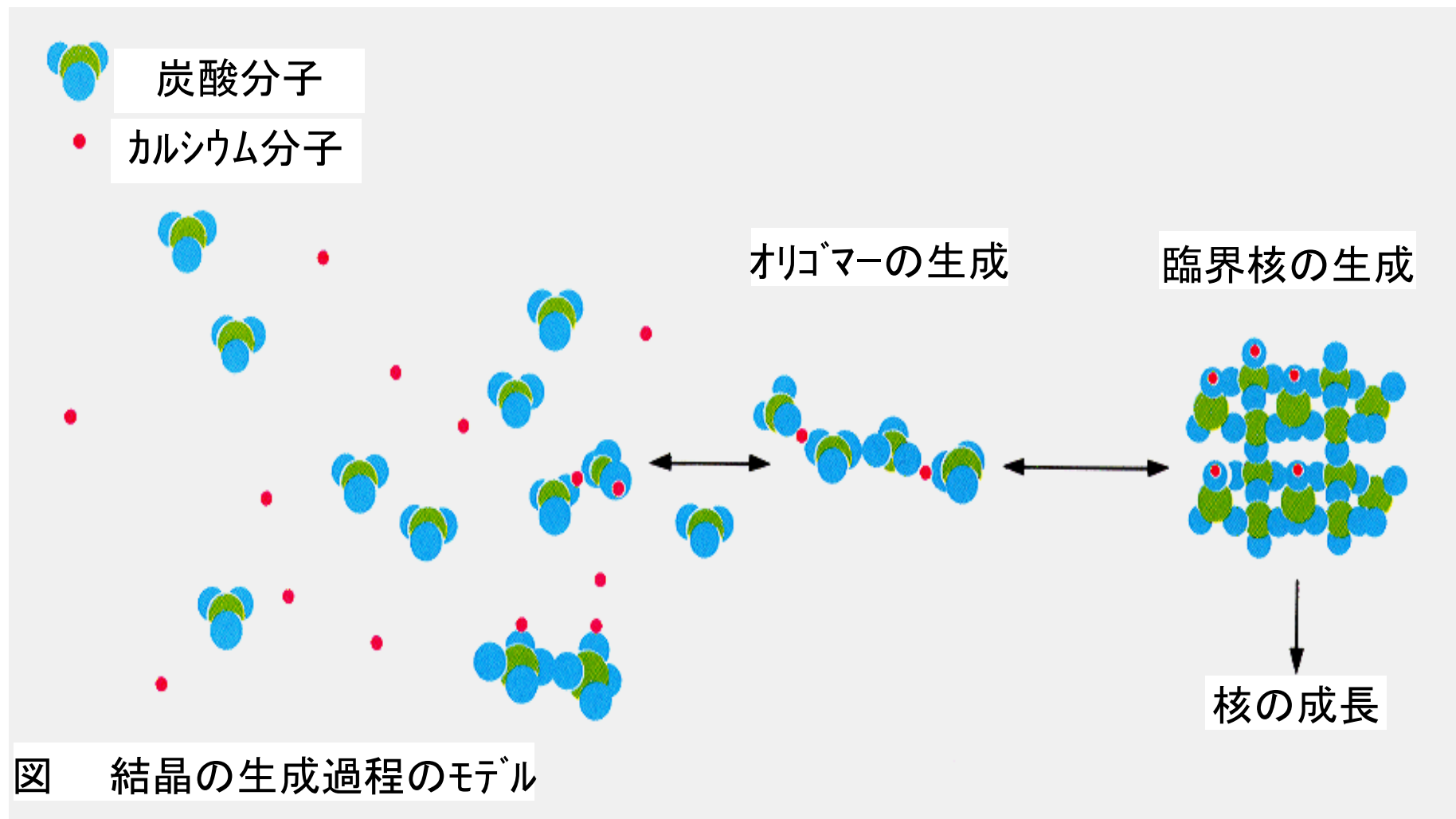
- 析出反応が起こりやすくなる条件
 - カルシウム／炭酸水素イオン濃度が高い → 濃縮
 - pHが高い → 濃縮
 - 温度が高い → 熱交換器

炭酸カルシウムの析出反応

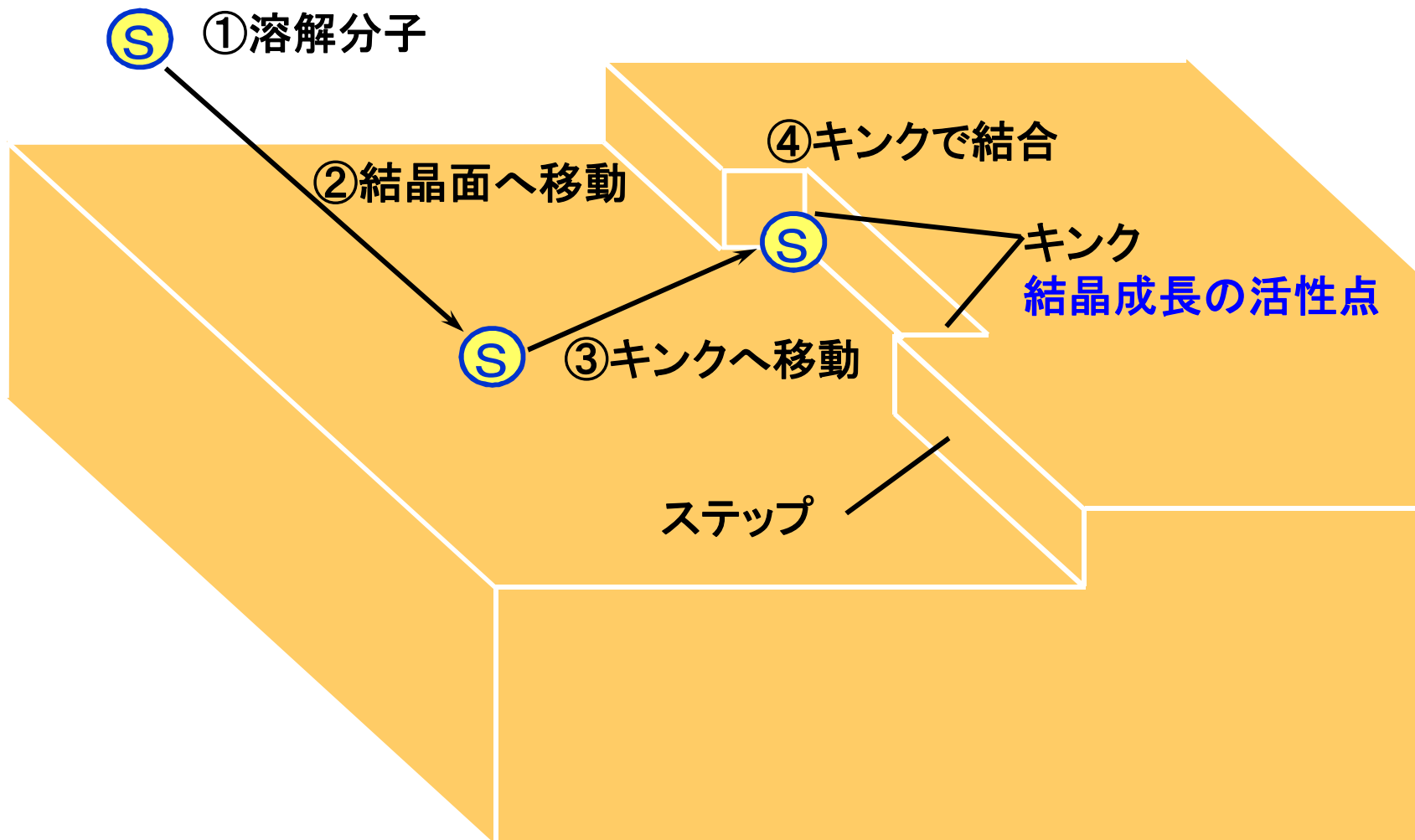
- 析出反応が起こりやすくなる条件
 - カルシウム／炭酸水素イオン濃度が高い → 濃縮
 - pHが高い → 濃縮
 - 温度が高い → 熱交換器



結晶の生成過程



結晶表面でのスケール成長



成長する結晶表面の概念図

スケール防止方法

- 濃縮倍数管理

- 自動ブロー装置を用い、目標濃縮倍数に維持（過濃縮の防止）
- 目標濃縮倍数は、対象となる熱交換器の運転特性や補給水水質、併用する薬品により決定する。

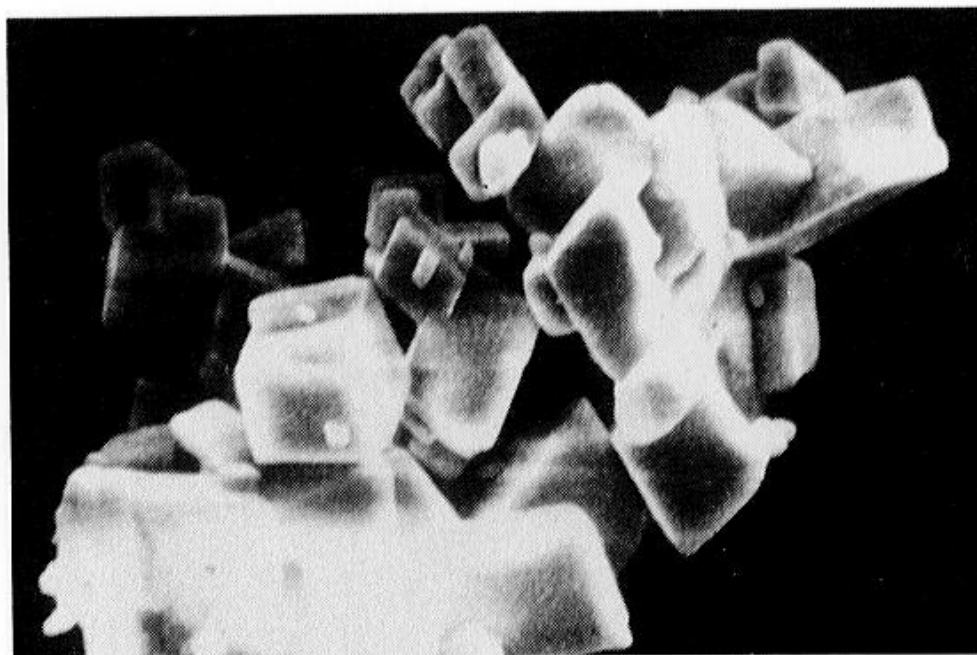
- 薬品処理

- スケール付着を防止しつつ、濃縮アップによる節水をはかる（無処理より濃縮倍数の上限を上げる）

各種スケールに対応したスケール防止剤

スケール成分	スケール防止剤
炭酸カルシウム	各種のホスホン酸 マレイン酸系ホモポリマー アクリル酸系ホモポリマー
リン酸カルシウム	アクリル酸系コーポリマー アクリル酸系ターポリマー マレイン酸系コーポリマー
けい酸マグネシウム	アクリル酸系コーポリマー マレイン酸系コーポリマー アクリルアミド系コーポリマー

- 対象とするスケール成分により防止剤を使い分けている。
- 多くのポリマーは鉄スラッジ等の分散効果も有する。



写真

炭酸カルシウムの結晶粒子
(2次電子線像写真×3000)
生成条件ポリマー無添加



写真

炭酸カルシウムの結晶粒子
(2次電子線像写真×3000)
生成条件ポリマー十分添加

- スケール防止剤の作用で結晶成長が妨害されて歪められ、スケール化が防止される。

- スライムとは、
冷却水中の溶存物質を栄養源として**微生物が繁殖し、代謝物として粘質物を生成する。**
この粘質物に土砂などの**無機物質を取り込み**形成された**軟泥状物質がスライム**である。

スライムを構成する微生物

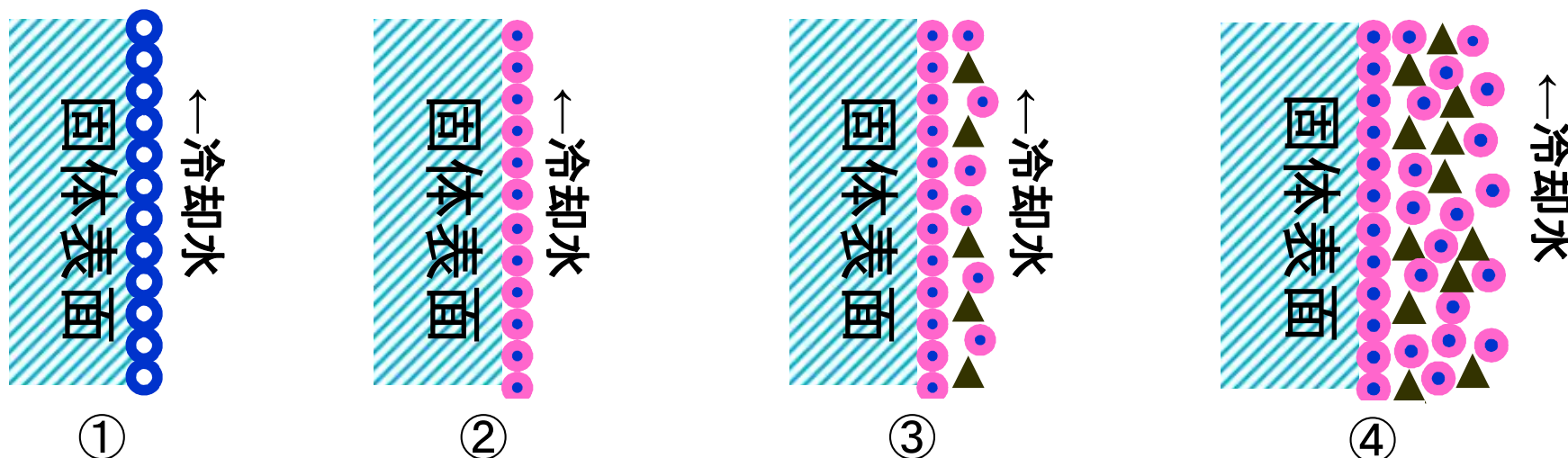
- **藻類** (Algae) = **光合成**を行う
藍藻類, 緑藻類, 珪藻類
- **細菌類** (Bacteria) = 水中の**有機物等**が**栄養源**
ズーグレア状細菌, スフェロチルス (糸状細菌),
鉄バクテリア, 硝化細菌 (アンモニア酸化細菌, **亜硝酸酸化細菌**), 硫酸塩還元菌
- **真菌類** (カビ : Fungi) = **高栄養環境**で増殖
藻菌類 (ミズカビ), 不完全菌類菌 (アオカビ類)

スライム付着機構

● 微生物

● 微生物と周囲の粘着性物質

▲ 無機物質



- ①有機物が付着している固体表面へ微生物が付着し、増殖する。
- ②微生物が周辺に粘着性物質を生成する。
- ③粘着性物質がバインダーとして作用し、無機懸濁物質が付着する。
粘着物質に水中の有機物が吸着し、栄養源となる。
- ④更に付着が進む。

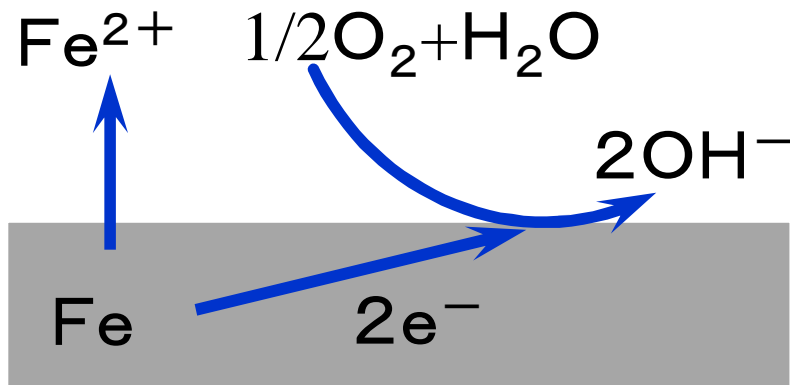
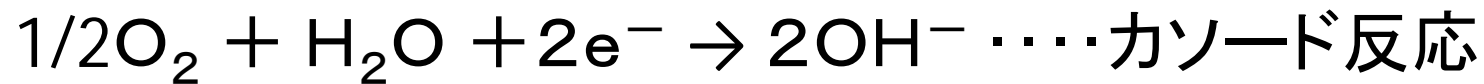
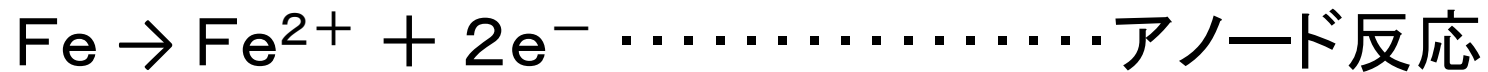
スライム付着模式図

目的とする作用：除菌・付着防止・剥離

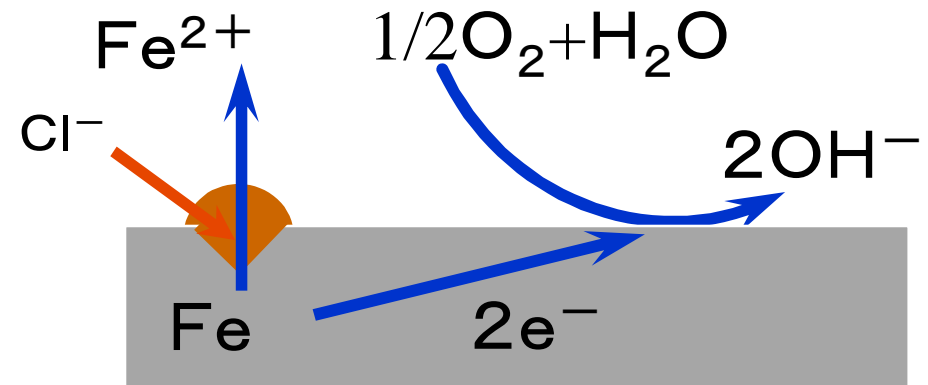
- ヒドラジン系処理（現在少ない）
- 有機剤系処理（代表的：チアゾリン系のCI-MIT）
- 塩素処理（石油化学コンビナートなどの大規模系）
- 安定化塩素処理（現在栗田の主流）
- 過酸化水素系（化学洗浄で用いられる）

- 腐食とは
金属がイオン化し、金属の特性を失うこと。

- 反応式

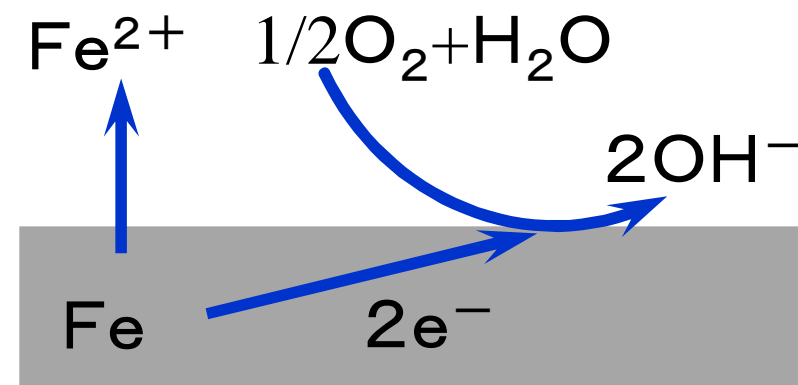


腐食の起点



孔食の進行

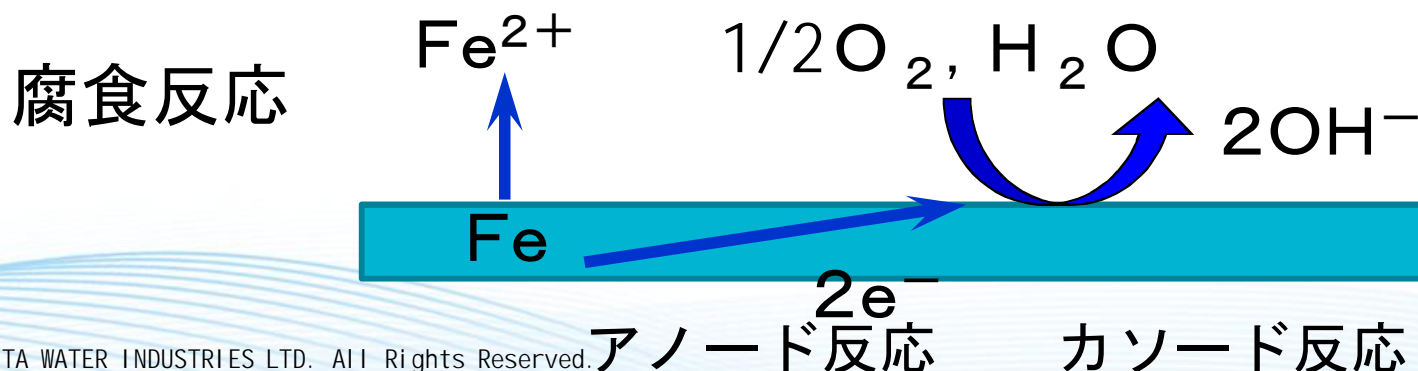
- ①耐食材料を用いる
 - ステンレスなど
- ②酸素を絶つ
 - ボイラや密閉系で適用
- ③水分を絶つ
 - 乾燥保管
- ④被膜を形成
 - ペイント
 - 防食皮膜を形成する薬品を適用
- ⑤汚れを除去
 - 十分なスライムコントロール
 - 部分濾過による除濁



防食皮膜の特性による防食剤の分類

防食皮膜の種類		対象	代表的な防食材	防食食皮膜の模式図	防食皮膜の特徴
酸化皮膜形 (不動態皮膜型)		鋼材	クロム酸塩 亜硝酸塩 モリブデン酸塩	<p>酸化皮膜 (γ-Fe₂O₃ など)</p> <p>素地金属</p>	緻密な皮膜 (3~20nm) 素地金属との密着性大 防食性良好だが低濃度で局部腐食になり易い
沈殿皮膜型	水中イオン型 水中のカルシウムイオンなどと不溶性の塩を生成するもの	鋼材	重合リン酸塩 正リン酸塩 ホスホン酸塩 亜鉛塩	<p>沈殿皮膜 (ホスホン酸カルシウム, リン酸カルシウムなど)</p> <p>素地金属</p>	比較的多孔質, 厚膜 素地金属との密着性がやや劣るため, 防食効果はやや劣る
	金属イオン型 防食対象となる金属イオンと不溶性塩を生成するもの	銅 銅合金	ベンゾトリアゾール(BT) トリルトリアゾール(TT) メルカプトベンゾチアゾール(MBT)	<p>沈殿皮膜 (銅-BT錯塩など)</p> <p>素地金属</p>	かなり緻密な薄膜 防食性かなり良好
吸着皮膜型		鋼材	アミン類	<p>吸着皮膜</p> <p>炭化水素鎖</p> <p>アミノ基</p> <p>素地金属</p>	酸液・非水溶液中など金属表面が清浄な状態において良好な吸着層が形成される

- 開放循環冷却水系における防食皮膜には沈殿皮膜型が利用され、炭素鋼には水中イオン型が適用されている。
- これは腐食反応に伴うカソード反応で生じた OH^- 近傍で、リン酸カルシウムや炭酸カルシウムの溶解度が低下して炭素鋼表面に析出・沈殿し、沈殿皮膜を形成することで防食している。



亜硝酸イオンの鉄に対する効果機構

亜硝酸塩系防食剤はアノード型インヒビターとして働き、鉄を酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の防食皮膜を形成し、鉄を不動態化することによって腐食を抑制する。

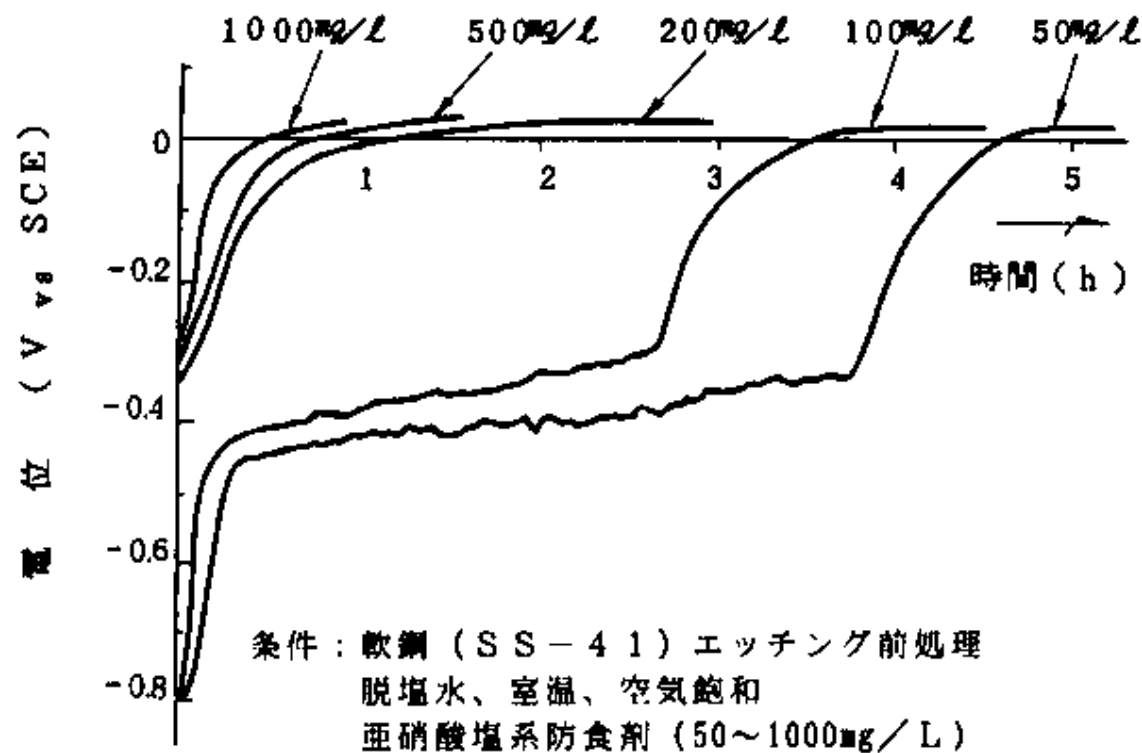


図 亜硝酸系防食剤添加時の軟鋼の自然電極電位

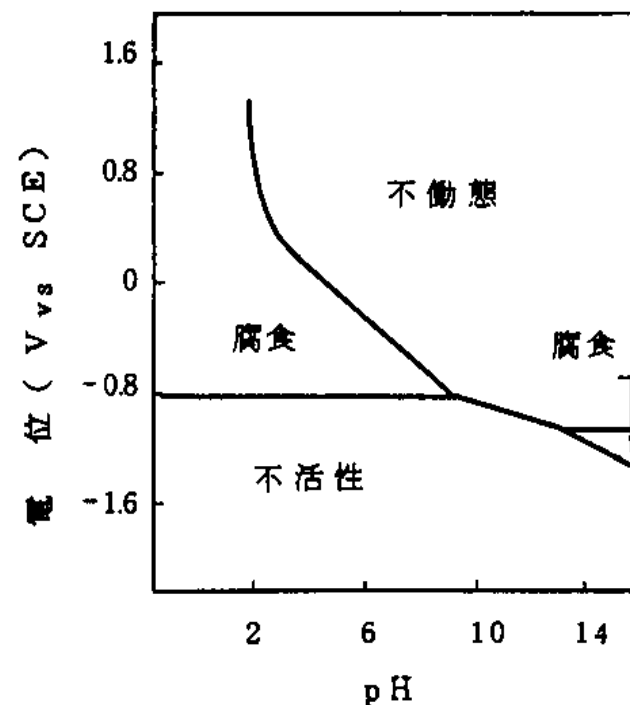


図 鉄の電位-pH線図 (Pourbaix diagram)

亜硝酸イオンの防食効果(炭素鋼)

塩化物イオン濃度100mg/L程度までは大きな影響はないが、硫酸イオンは50mg/Lでも影響ある。

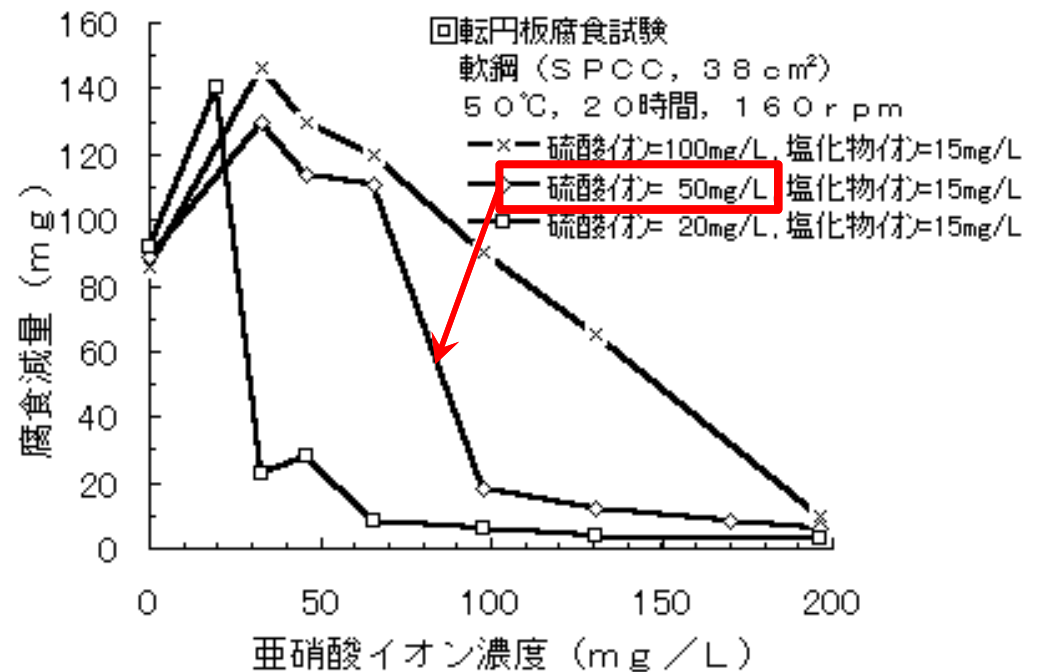
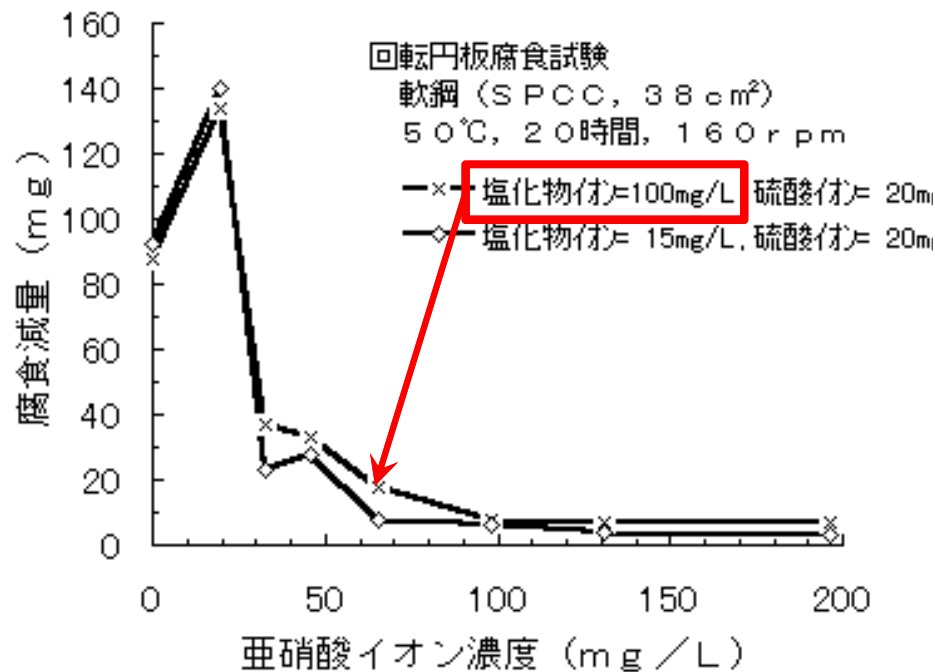


図 亜硝酸塩系防食剤の防食効果におよぼす塩化物イオンおよび硫酸イオンの影響

亜硝酸イオンの防食効果(炭素鋼)

硝酸イオンは防食効果をわずかに阻害する傾向にある

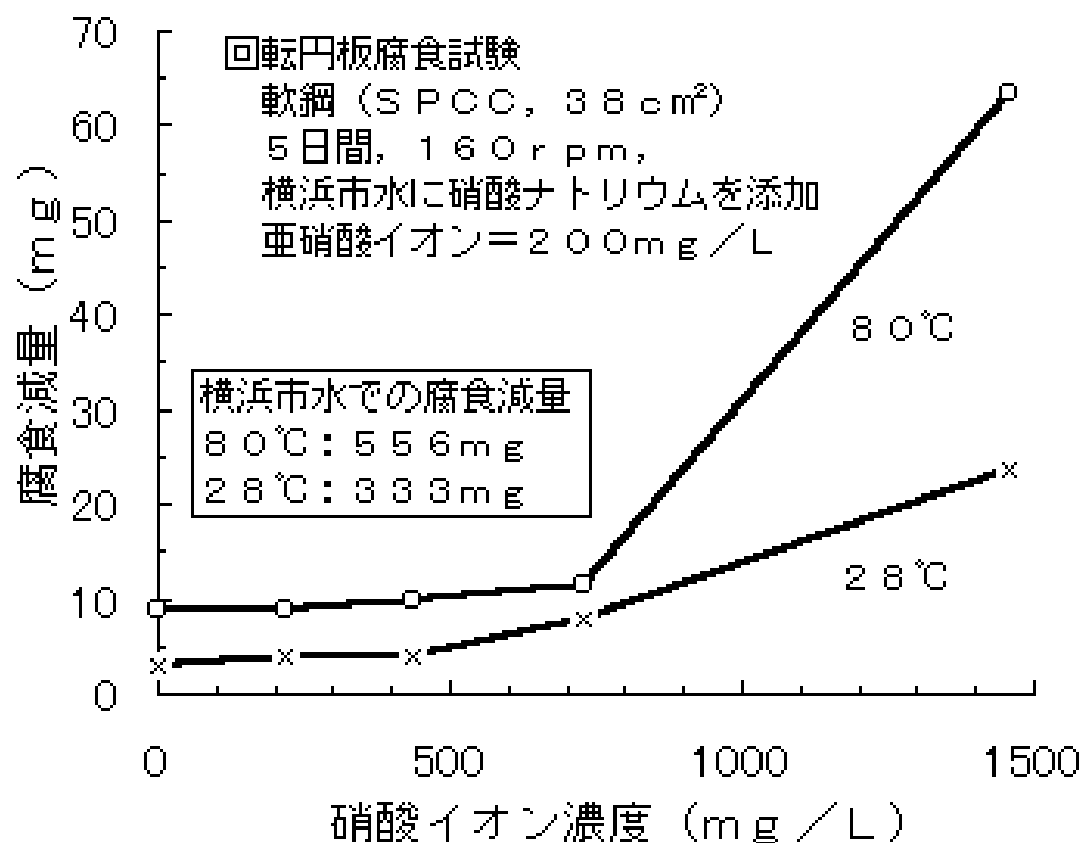


図 亜硝酸塩系防食剤の防食効果におよぼす硝酸イオンの影響

水温は亜硝酸塩系防食剤の防食効果に大きな影響を与える

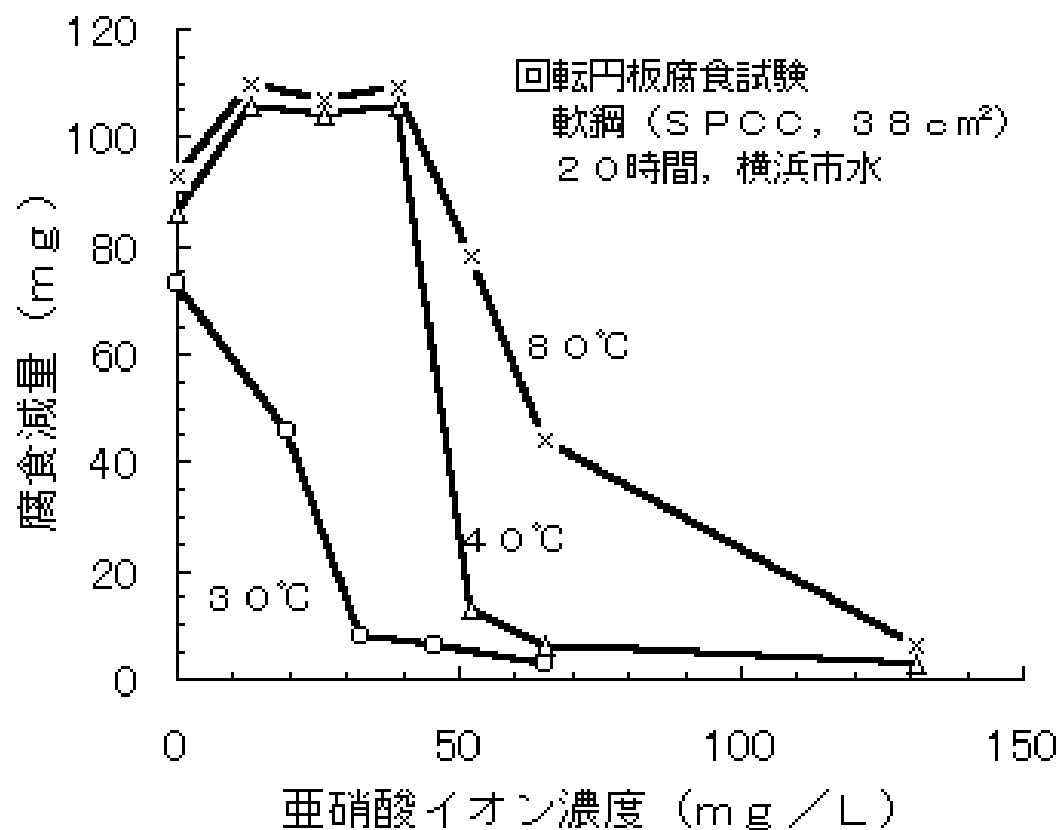


図 亜硝酸塩系防食剤の防食効果におよぼす水温の影響

亜硝酸イオンの防食効果(炭素鋼)

水温は亜硝酸塩系防食剤の防食効果に大きな影響を与える

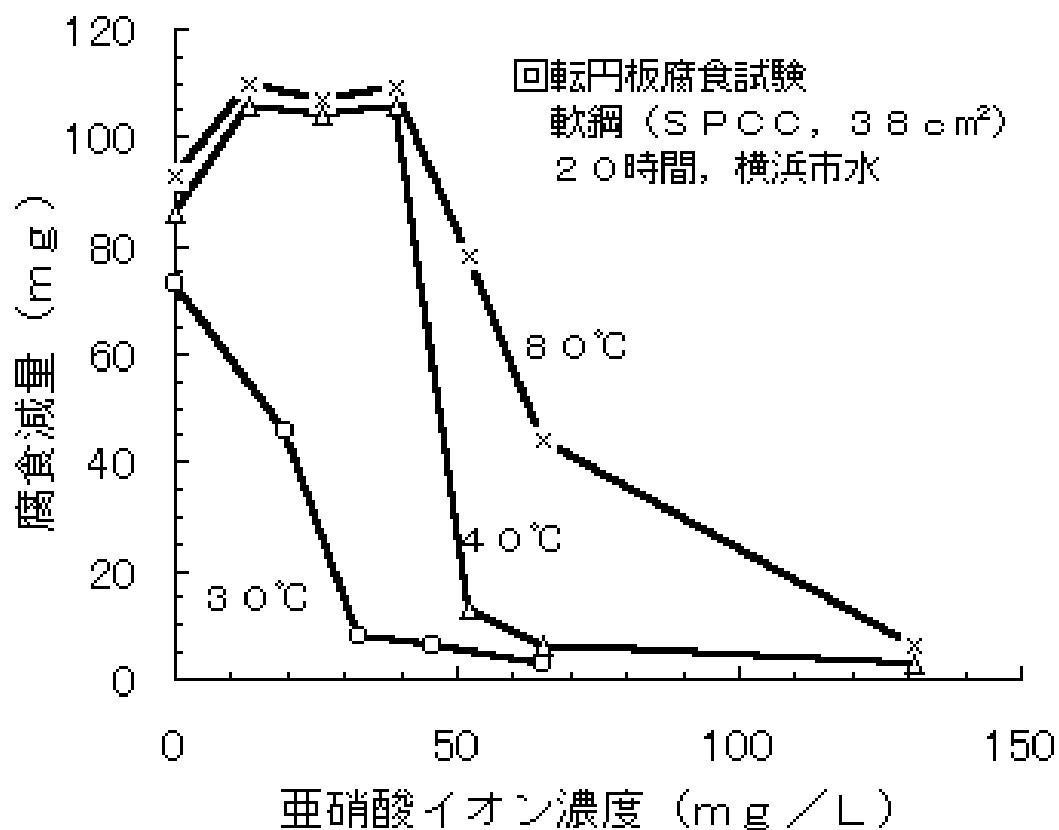


図 亜硝酸塩系防食剤の防食効果におよぼす水温の影響

高温水系(エンジン冷却等)への適用



エンジン冷却水系では適用濃度を高くして、防食効果を得ている。

亜硝酸塩系防食剤(クリレックスL-109) (mg/cm²)

濃度 (%)	銅	黄銅	軟鋼	鋳鉄	アルミ	ハンタ
0	0.15	0.25	14.8	9.53	7.58	11.7
1.0	0.05	0.07	0.09	0.07	0.37	0.75

JIS K2234準拠(不凍液による腐食試験)
JIS合成水, 88°C, 14日間

亜硝酸イオンの銅材に対する影響

- 亜硝酸イオンは銅材のSCC感受性を高める
- 銅用防食剤(BTA)の併用で耐SCC性は高まる

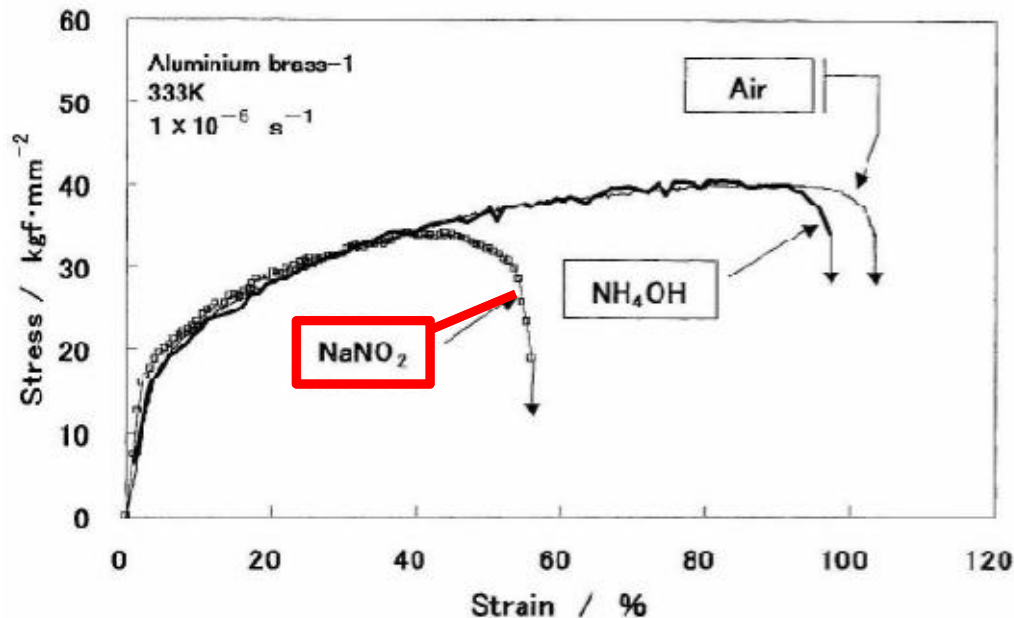


Fig. 2 Effect of corrosion ion species on stress-strain curves of aluminum brass.

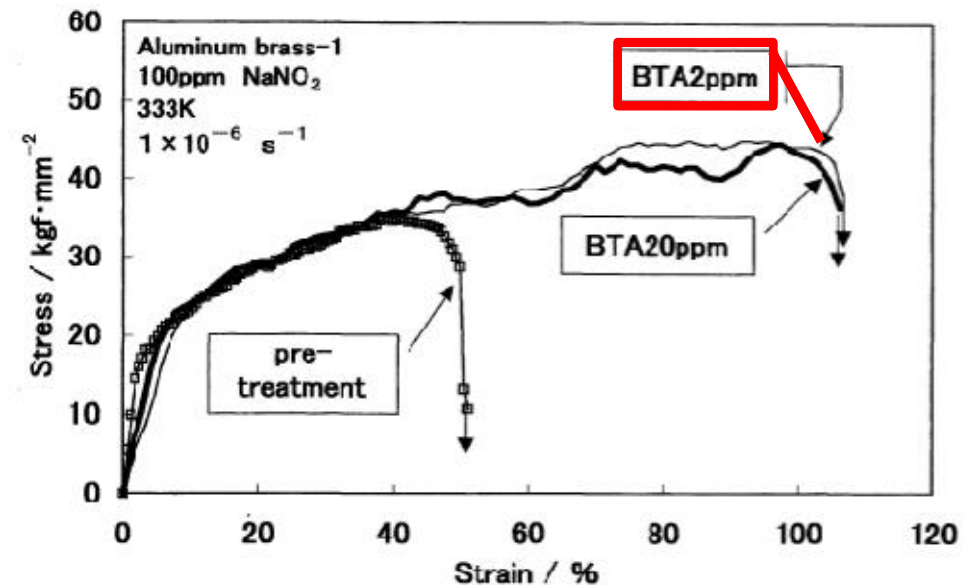


Fig. 7 Effect of BTA inhibitor on stress-strain curves of aluminum brass in 100ppm NaNO₂ solution. Pre-treatment is to soak in 100 ppm NaNO₂ containing 3 ppm BTA solution for 24 hours before SSRT test.

出典

低濃度亜硝酸塩環境における銅合金の応力腐食割れ感受性

鳥居広康**, 梅村文夫** ** 東京電力株式会社 技術開発研究所

亜硝酸系防食剤には銅用防食剤を配合

アンモニウムイオンの影響対策も兼ねて、亜硝酸塩系防食剤には銅用防食剤を配合。

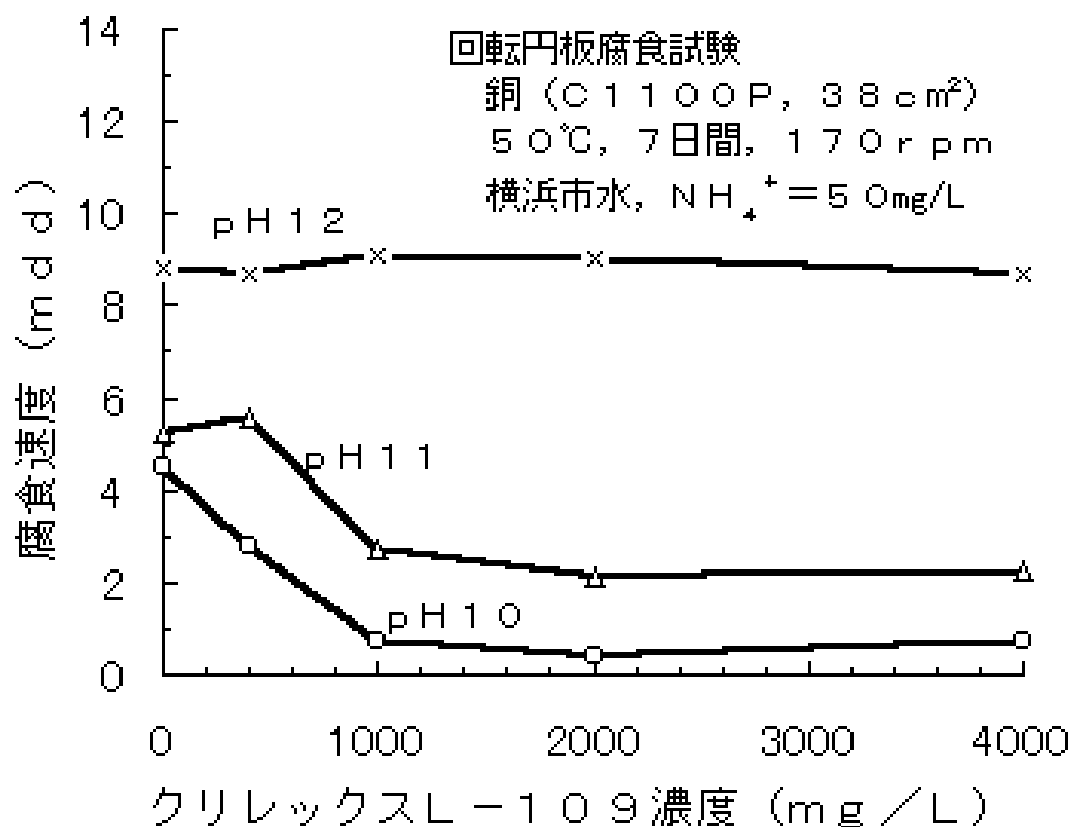
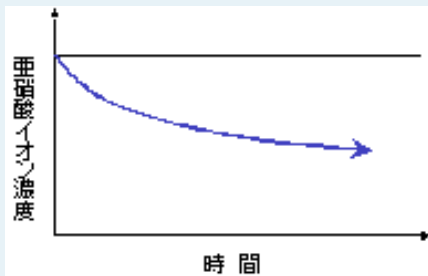
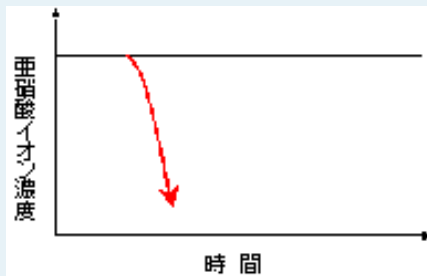


図 高アンモニア溶液中におけるクリレックスL-109の銅に対する防食効果

- どのような防食剤成分も防食皮膜形成で、水中濃度は低下する。
- 亜硝酸イオンの場合はこれに加えて、微生物の作用での酸化による濃度低下が大きな問題となる。

亜硝酸イオン低下の原因と特徴

原因	鉄との反応による濃度低下	微生物の関与する濃度低下
機構	<p>鉄表面に酸化皮膜を形成</p> $6FeO + 3H_2O + NO_2^- \rightarrow 3Fe_2O_3 + NH_4^+ + 2OH^-$ <p>アンモニウムイオン(NH₄⁺)の生成およびpHの上昇</p>	<p>亜硝酸酸化細菌により硝酸イオン生成</p> $NO_2^- + O_2 \rightarrow NO_3^-$ <p>酸素が必須、pH変化なし</p>
減少速度	<p>緩やか</p> 	<p>数日中に検出されなくなる</p> 
特徴	<p>硝酸イオン：濃度上昇せず</p> <p>電気伝導率：ほとんど変化なし</p> <p>pH：上昇</p> <p>アンモニウムイオン：上昇</p> <p>追加添加でしばらくは濃度維持</p>	<p>硝酸イオン：濃度上昇せず</p> <p>電気伝導率：変化なし</p> <p>pH：変化なし</p> <p>アンモニウムイオン：変化なし</p> <p>追加添加しても数日で濃度低下</p> <p>水交換も効果なし(壁面付着)</p>

亜硝酸イオンの酸化は、

- ① 亜硝酸酸化能力を持った細菌
- ② 亜硝酸イオン
- ③ 溶存酸素

の3つがそろった場合に発生する。

従って、このどれかを除去すれば酸化は起こらない。

対応策

① 亜硝酸酸化能力を持った細菌

細菌の活性を下げる物質（スライムコントロール剤）の適用

課題：抗菌活性の持続性、薬剤の系内蓄積

② 亜硝酸イオン

モノブテン酸など亜硝酸イオン以外の防食剤の適用

課題：コスト高、実績

③ 溶存酸素

脱酸素剤や脱酸素装置による溶存酸素の除去

課題：系内への酸素の侵入対策、防食性能低下

目的とする作用：除菌・付着防止・剥離

- ヒドラジン系処理（現在少ない）
- 有機剤系処理（代表的：チアゾリン系のCI-MIT）
- 塩素処理（石油化学コンビナートなどの大規模系）
- 安定化塩素処理（現在栗田の主流）
- 過酸化水素系（化学洗浄で用いられる）

細菌の活性を下げる物質（スライムコントロール剤）の適用
歴史的には、

- ① 4級アンモニウム塩（逆性せっけん=陽イオン界面活性剤）
- ② アジ化ナトリウム
- ③ ヒドラジン
- ④ 有機系殺菌剤

が使われてきたが、現在では④有機系殺菌剤が主流で、稀に③ヒドラジン。

塩素（次亜塩素酸塩）などの酸化剤系は亜硝酸イオンを酸化させるため適用不可

- ① 4級アンモニウム塩 (逆性せっけん=陽イオン界面活性剤)
 - ・ 発泡性, ・ アニオン系成分との反応で消耗
 - 次第に使われなくなった
- ② アジ化ナトリウム
 - ・ 毒物指定による取扱い困難さ
 - ・ 固体は消防法第5類危険物 (自己反応性物質)
 - 2000年ころ水処理商品としては廃止
- ③ ヒドラジン
 - ・ PRTR一種対象物質, ・ 変異原性 (発がん性)
- ④ 有機系殺菌剤
 - ・ 種類によっては激しい皮膚刺激性

亜硝酸塩酸化細菌対策薬品の作用機構

① 4級アンモニウム塩 (逆性せっけん=陽イオン界面活性剤)

細胞表面に強くし、タンパク質やセルロースを変質させて細胞の構造を破壊。 ➡ 殺菌

② アジ化ナトリウム

細胞の呼吸を阻害。 ➡ 窒息

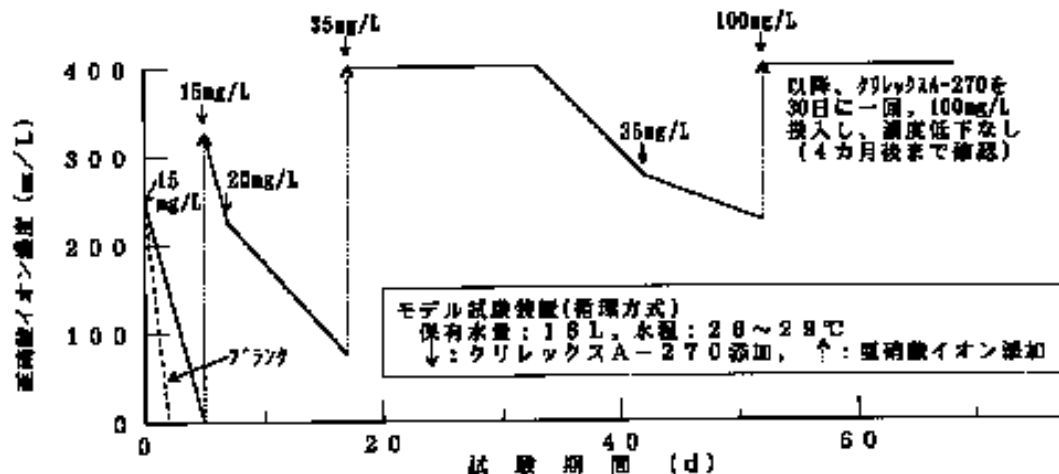
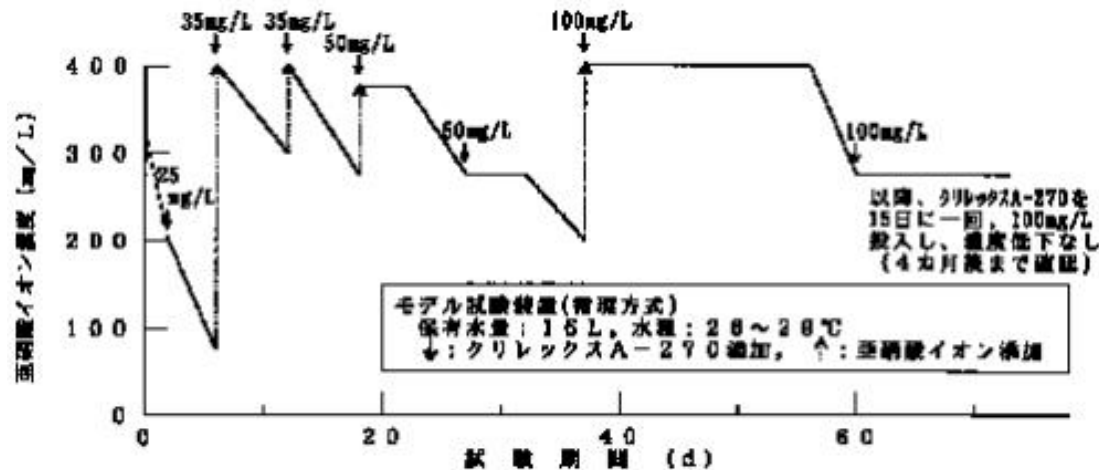
③ ヒドラジン

詳細不明。 何らかの細胞内反応系に作用か？

④ 有機系殺菌剤

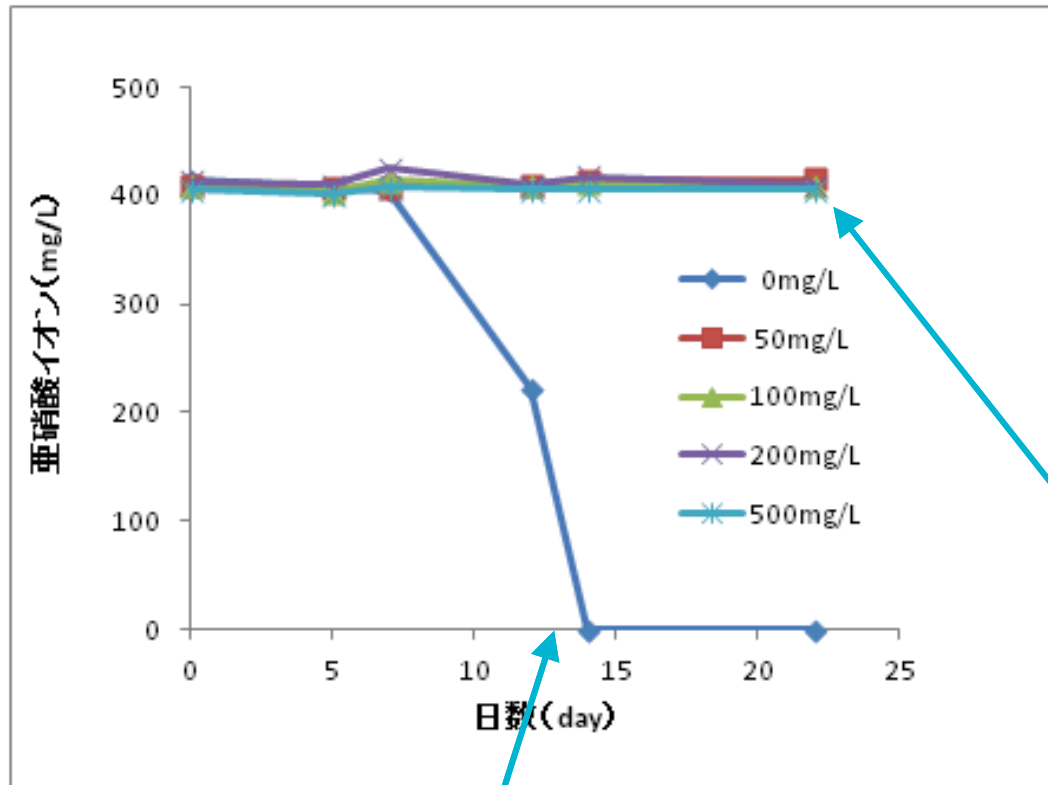
剤によって異なるが細胞膜破壊が一般的 ➡ 殺菌

③ ヒドラジンの効果例



- 1) クリレックスA-270として
100mg/L以上の添加
で効果あり
- 2) クリレックスA-270の投入
頻度は系の生物繁殖
状況によって異なる。
濃度低下速度が速い
系では15日に1回
100mg/Lの投入が必要

④有機系殺菌剤の効果例



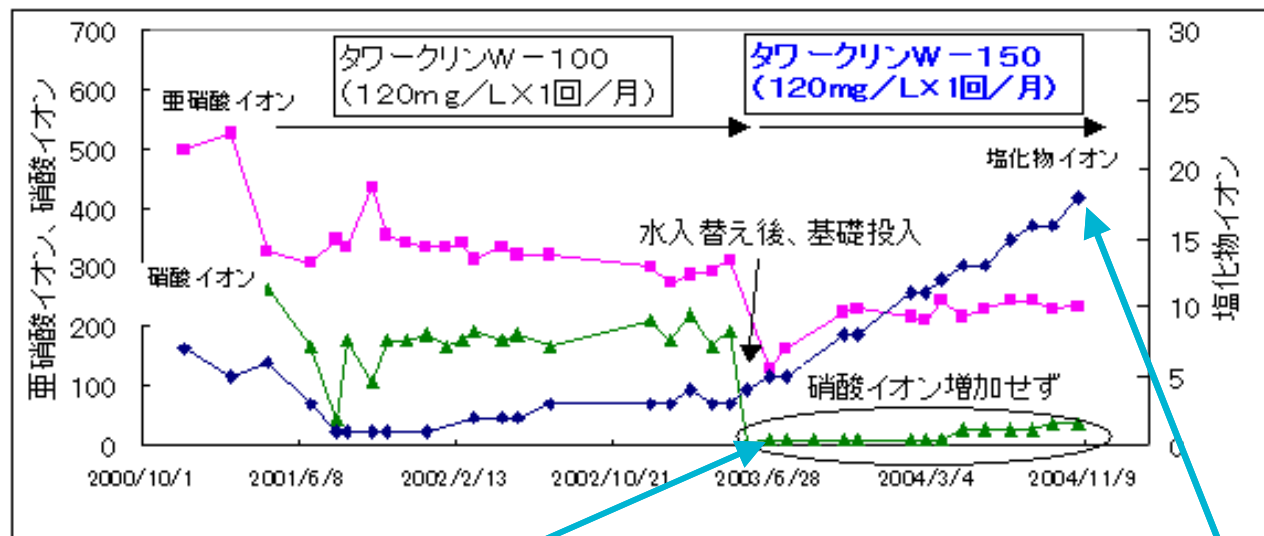
- 野木町水に亜硝酸ナトリウム、実機現場汚れ、および有機系のクリンストリームC-405を添加

薬剤添加系：
全系とも試験終了時まで
亜硝酸イオンは初期濃度
を維持

薬剤無添加系：
14日後に亜硝酸不検出

④有機系殺菌剤の課題

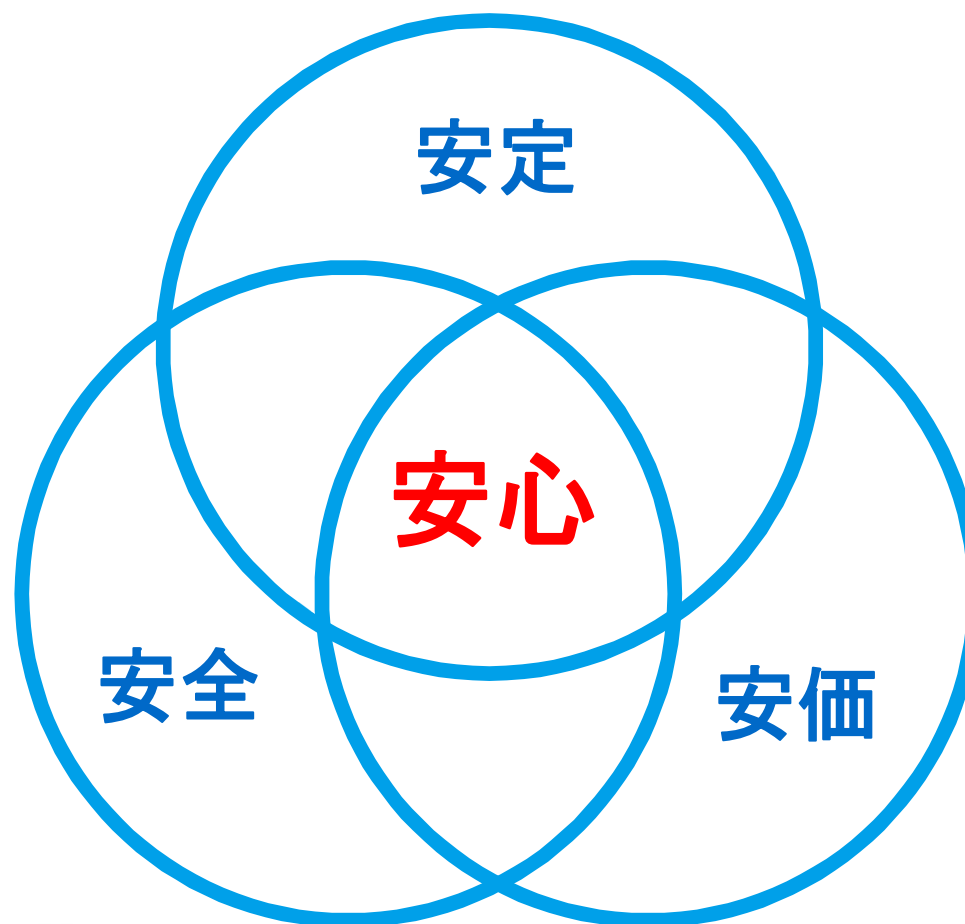
開放循環冷却水系用スライムコントロール剤を添加したところ



硝酸イオンの上昇は見られず、亜硝酸酸化細菌の活動は抑えられた

薬品の添加繰り返しにより、薬剤含有の塩化物イオンが徐々に上昇

対象物を **安定**して、**安全**に、**安価**に冷却する



発表終了

ご静聴ありがとうございました