

表 4.1.7 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : P A C

濾過材 : グラスウール0. 1 8 g

凝集条件: 急速攪拌100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 20分間

凝集剤	P A C		
凝集剤添加量 mg/l	5	1 0	2 0
温 度 °C	2 6	2 6	2 6
油濃度			
凝集前 mg/l	3 8	3 6	3 3
凝集後 mg/l	< 0. 2 5	3. 0	3. 4
p H ( 無調整)	8. 0 4	7. 9 0	7. 5 4
凝集後の状況	2 ~ 3 mmの白色 フロック	5 mmの白色 フロック	5 mmの白色 フロック
濾液の状況	不透明	微細フロック	微細フロック

備考: フロックが弱く一旦生成したフロックが容易に微細フロックに分解した。

濾液に微細フロックが混入したため、油分分析値は正確な値を示しているとは言えない。

表 4.1.8 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : 硫酸アルミニウム  $Al_2(SO_4)_3$

濾過材 : グラスウール 0.18g

凝集条件 : 急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 20 分間

凝集剤	硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	20
温度 °C			
油濃度			
凝集前 mg/l	31	37	39
凝集後 mg/l			
pH (調整)	6.11	6.13	6.16
凝集後の状況	微白色のミルク状のフロック	2mm の白色フロックが浮遊	2~3mm の白色フロックが浮遊
濾液の状況	ミルク状	微細フロック	ミルク状 12時間後フロックが増加した

注記：濾液が透明にならない。フロックが油分分析計に入ると正確な値を与えない上、分析計を損傷するので、油分分析を行っていない。

表 4.1.9 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : ヒドロキシエチルセルローズ

濾過材 : グラスウール0.18g

凝集条件: 急速攪拌100rpm、1分間、

緩速攪拌 45rpm、20分間

凝集剤	ヒドロキシエチルセルローズ		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	20
温度 °C			
油濃度			
凝集前 mg/l	43	47	40
凝集後 mg/l	5	2.8	1.3
pH (調整)	6.11	6.13	6.16
凝集後の状況	微白色のミルク状のフロックがふ20分後に消えて透明になり水面に油の膜が観察された		
濾液の状況	濾過せず	濾過せず	濾過せず

Date : DEC. 9, 1991  
 Sample: 1000 mL

表 4.1.10 凝集濾過実験データシート：塩化第2鉄

Jar No.	1	2	3	4
Chemicals	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	
Dosage [mg/l]	5	10	20	
Flash Mix. Speed [rpm]	100	100	100	
Flash Mix. Time [rpm]	1	1	1	
Slow Mix. Speed [rpm]	45	45	45	
Slow Mix. Time [rpm]	20	20	20	
Temperature [°C]	24	24	24	
Time First Floc [min.]	7' 10"	4' 20"	1' 30"	
Floc Size After 5 min.	milky	very fine	1 mm	
Floc Size After 10 min.	very fine	fine	2 ~ 3 mm	
Floc Size After 15 min.	fine	1 mm	3 ~ 4 mm	
Floc Size After 20 min.	fine	1 mm	5 ~ 6 mm	
Settling Time [min.]	> 20	> 20	15	
Appearance of Floes				
Color	pale brown	pale brown	pale brown	
pH	8.10	8.00	7.67	
Before Coagulation [mg/l]	15.0	12.0	18.0	
After Filtration [mg/l]	< 0.25	< 0.25	< 0.25	

Date: NOV. 2, 1991

Sample: 1,000 ml

表 4.1.11 凝集速度実験データシート: PAC

J a r No.	1	2	3	4
Chemicals	PAC	PAC	PAC	
Dosage [mg/l]	5	10	20	
Flash Mix. Speed [rpm]	100	100	100	
Flash Mix. Time [rpm]	1	1	1	
Slow Mix. Speed [rpm]	45	45	45	
Slow Mix. Time [rpm]	20	20	20	
Temperature [°C]	26	26	26	
Time First Floc [min.]	1' 30"	40"	30"	
Floc Size After 5 min.	1 mm	1 mm	1 mm	
Floc Size After 10 min.	2	2	1	
Floc Size After 15 min.	2	2	1~2	
Floc Size After 20 min.	2~3	2~3	2~3	
Settling Time [min.]	>20	>20	>20	
Appearance of Floes	2~3 mm	5 mm	5 mm	
Color	white	white	white	
pH	7.93	7.90	7.44	
Before Coagulation [mg/l]	38	36	33	
After Filtration [mg/l]	0.2 not clear	3.0 fine floc	3.4 fine floc	

Date : NOV. 29, 1991

Sample: 1,000 ml

表 4.1.12 凝集濾過実験データシート: 硫酸アルミニウム

Jar No.	1	2	3	4
Chemicals	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	
Dosage [mg/l]	5	10	20	
Flash Mix. Speed [rpm]	100	100	100	
Flash Mix. Time [rpm]	1	1	1	
Slow Mix. Speed [rpm]	45	45	45	
Slow Mix. Time [rpm]	20	20	20	
Temperature [°C]	24.5	24.5	24.5	
Time First Floc [min.]	2°	1° 30'	1°	
Floc Size After 5 min.	very fine	very fine	1 mm	
Floc Size After 10 min.	very fine	very fine	1 mm	
Floc Size After 15 min.	very fine	1 mm	1 ~ 2 mm	
Floc Size After 20 min.	very fine	2 mm	2 ~ 3 mm	
Settling Time [min.]	> 10	> 10	> 10	
Appearance of Flocs	milky white	floating flocs	floating flocs	
Color	white	white	white	
pH (Controlled)	6.11	6.13	6.16	
Before Coagulation [mg/l]	31	37	39	
After Filtration [mg/l]	milky	small flocs	small flocs	

(Size of flocs increased after 12 hours)

Date : Nov. 27, 1959

Sample: 1.000 ml

表 4.1.13 凝集濾過実験データシート: トロキソエチルセルロース

Jar No.	1	2	3	4
Chemicals	Hydroxyethyl Cellulose	Hydroxyethyl Cellulose	Hydroxyethyl Cellulose	
Dosec [mg/l]	5	10	20	
Flash Mix. Speed [rpm]	100	100	100	
Flash Mix. Time [rpm]	1	1	1	
Slow Mix. Speed [rpm]	45	45	45	
Slow Mix. Time [rpm]	20	20	20	
Temperature [°C]	25.5	25.5	25.5	
Time First Flocc [min.]	2° 10'	2°	1° 20'	
Floc Size After 5 min.	fine	fine	fine	
Floc Size After 10 min.	fine	fine	fine	
Floc Size After 15 min.	fine	fine	fine	
Floc Size After 20 min.	fine	fine	fine	
Settling Time [min.]	(After 20 min. Solution became clear and)			
Appearance of Flocc	oil film appeared on the surface			
Color	white → clear	white → clear	white → clear	white → clear
pH				
Before Coagulation [mg/l]	43	47	40	
After Filtration [mg/l]	5	2.8	1.3	

Coagulation

Oil Conc.

4.1.5 濾紙 (No. 5 C) を濾材とした凝集濾過実験

油分濃度 11 ~ 13 mg/l の模擬油汚染海水にマグネットスター付き 1000ml ビーカーを用いて攪拌しながら、4種類の凝集剤を添加量を変えて加えて凝集濾過する一連の実験を行った。凝集後生成したフロックを、濾紙 (No. 5 C) を濾材として濾過した後、濾液の油分濃度を分析した。凝集濾過実験結果を表 4.1.12 ~ 表 4.1.17 に示した。

表 4.1.14 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果まとめ2

濾過材：濾紙 (No. 5 C)

薬添加量 [mg/l]	2	5	10	50
FeCl <sub>3</sub>		0.5	0.2	0.5
FeCl <sub>3</sub>			0.3*	
PAC		0.4	0.5	0.5
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0.6	0.5	0.5
ヒトキシエチルセルロース	0.7	0.5	0.8	

実験条件

凝集前の模擬油汚染海水油分濃度：11 ~ 13 mg/l

濾過材 : 濾紙 (No. 5 C)

原水油分濃度 6.7 mg/l

凝集条件：急速攪拌 100 rpm、1 分間、

緩速攪拌 45 rpm、10 分間



表 4.1.15 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : 塩化第2鉄 (FeCl<sub>3</sub>)

濾過材 : 濾紙 (No. 5C)

凝集条件 : 急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 10分間

凝集剤	塩化第2鉄 (FeCl <sub>3</sub> )			
凝集剤添加量 mg/l	5	10	50	100
温度 °C	21	21	21	21
油濃度				
凝集前 mg/l	11	12	13	67
凝集後 mg/l	0.5	0.2	0.5	0.3
pH (調整)	7.0	7.0	7.0	7.0
凝集後の状況	薄茶色70%	薄茶色70%	薄茶色70%	薄茶色70%
濾液の状況	透明	透明	透明	透明

表 4.1.16 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : P A C

濾過材 : 濾紙 ( N o . 5 C )

凝集条件 : 急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 10分間

凝集剤	P A C		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	50
温度 °C	21	21	21
油濃度			
凝集前 mg/l	11	12	13
凝集後 mg/l	0.4	0.5	0.5
pH (無調整)	7.5	7.5	7.5
凝集後の状況			
濾液の状況	透明	透明	透明

表 4.1.17 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : 硫酸アルミニウム  $Al_2(SO_4)_3$

濾過材 : 濾紙 (No. 5C)

凝集条件: 急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 10分間

凝集剤	硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	50
温度 °C	21	21	21
油濃度			
凝集前 mg/l	11	12	13
凝集後 mg/l	0.6	0.5	0.5
pH (調整)	6.0	6.0	6.0
凝集後の状況			
濾液の状況	透明	透明	透明

表 4.1.18 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : ヒドロキシエチルセルローズ

濾過材 : 濾紙 (No. 5 C)

凝集条件: 急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 10分間

凝集剤	ヒドロキシエチルセルローズ		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	20
温度 °C	21	21	21
油濃度			
凝集前 mg/l	11	12	13
凝集後 mg/l	0.7	0.5	0.8
pH (無調整)	7.51	7.5	7.5
凝集後の状況			
濾液の状況	透明	透明	透明

表 4.1.19 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : ヒドロキシエチルセルローズ

濾過材 : グラスウール 0.18g

凝集条件: 急速攪拌 100rpm、1分間、

緩速攪拌 45rpm、20分間

凝集剤	ヒドロキシエチルセルローズ		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	20
温度 °C			
油濃度			
凝集前 mg/l	43	47	40
凝集後 mg/l	5	2.8	1.3
pH (調整)	6.11	6.13	6.16
凝集後の状況	微白色のミルク状のフロックがふ20分後に消えて透明になり水面に油の膜が観察された		
濾液の状況	濾過せず	濾過せず	濾過せず

## 4.2 考察

### 4.2.1 実験に用いた濾過材

海水淡水化プラントでは海水の前処理装置内の海水送水管内に凝集剤を注入して、送水管内で海中の微細な浮遊物を凝集させた後、アンスラサイト・砂からなる二層濾過装置で濾過する方法が通常とられている。

一般に砂濾過装置の濾過性能とほぼ同様の濾過性能が濾紙 No. 5 C で得られるとされているが、予備実験によると含油海水に凝集剤を加えないでそのまま濾紙 No. 5 C に通すと、濾液中の油は約 25% に減少した。この事実は含油海水中の油が濾紙自体によっても除去されるためにこの濾紙を用いて凝集後のフロックを濾過した場合には、油分濃度が凝集濾過によって減少したとしても、凝集剤の添加効果によるものか、濾紙によって除去されたのか解らないことを示している。その要因を分離するために、濾紙 No. 5 C に代わる各種の濾過材について検討して、油除去作用がなく、フロックを除去できる濾材を選定する試験を行った結果、この相反する要求を完全に満たす濾材は見つけることができなかった。すなわち、0.18G のグラスウールを漏斗に敷いた濾材がある程度この要求を満たすことができるとして選定され、含油海水中の 23% が濾材に除去されるのみであるので、塩化第 2 鉄を凝集剤とした場合、油分が 38mg/l から 0.25mg/l 以下に減少した主要因は凝集剤の作用によると結論づけてよい。濾紙 No. 5 C の場合、原水中の油分の 75% が濾材に除去されるので、論理的にはやや弱い。0.5mg/l 以下に油分が減少した主要因はやはり濾材によるものでなく、凝集剤の作用によるものと結論づけてよいと思われる。次回に行うことになると思われる凝集濾過実験に於いては、砂濾過装置を用いて連続式の実験をすべきであろう。

### 4.2.2 凝集剤

凝集濾過実験を総括した表 4.1.4 および表 4.1.14 によると、3mg/l 以上の塩化第 2 鉄を添加した凝集濾過によって、海水中の油分が除去されることを示しているが、海水淡水化プラントの前処理としては、硫酸第 2 鉄も広く用いられている。硫酸第 2 鉄も同様の効果が期待できるので、これについても凝集濾過

実験を実施して確認する必要がある。

PAC、硫酸アルミニウムはフロックの性情が塩化第2鉄に劣るのみでなく、凝集砂濾過で除去されずに、少量のアルミニウムが砂濾過装置を通過して、RO膜に到達した場合には、RO膜上に蓄積されてこれがRO膜の性能を低下させる可能性がある。Feについても同様に膜上に蓄積される可能性があるが、Feの場合には、酸を用いて洗浄除去させることができると思われる。従ってアルミニウム系の凝集剤の場合は、もし凝集効果が良かったとしても、RO海水淡水化プラントの凝集剤としては適していないと思われるので、塩化第2鉄、硫酸第2鉄等が適していると考えられる。

ヒドロキシエチルセルローズは含油廃水の気泡分離に用いられる代表的な油水分離剤である。本実験の結果によると、含油海水に対する効果は、エマルジョンを破壊して、油を分離して水面に分離させる効果のあることは明かである。塩化第2鉄、硫酸第2鉄の場合、鉄の水酸化物が生成するため、生成した $Fe(OH)_3$ の分だけ、廃棄する汚泥の量が増えることになるので、汚泥の生成量、廃棄方法の点で問題がある。ヒドロキシエチルセルローズのような油水分離剤を用いた気泡分離についても検討する必要がある。

#### 4.2.3 模擬油汚染海水の調製

海水中へ油を混入させて試験用模擬油汚染海水を調製する場合、調製方法によって、油分濃度および油滴粒径が異なると共に、放置することによりそれらが時間と共に変化するので、油分濃度、油滴粒径等の条件を同一にして種々の試験を行うことは難しい。実験に使用する試験用模擬油汚染海水を調製する方法を種々検討した結果、ミキサーを用いて油と海水を強制攪拌して濃厚なエマルジョンを作った後静置して、大粒径油滴を浮上させてこれを分離した後、海水で希釈して試験用海水として、実験を行う度に油分濃度を確認してから凝集実験に使用する方法が最適であることを確認した。今後連続運転を行う場合の試験用模擬油汚染海水を調製する方法については、この知見をもとに、適当な方法を考える必要がある。

#### 4.2.4 海水中の溶解油分

4.1.2章によると海水中の溶解油分濃度は 0.25~0.4 mg/l、塩化第2鉄を凝集剤として凝集濾過した場合の濾過液中の油分濃度は 0.25mg/lである。この結果は海水中に分散した油はほぼ完全に凝集濾過によって除去され、溶解性の油のみが残ったとも考えられるが明かでない。

#### 4.2.5 空気浮上分離

含油廃水に用いられている代表的な油水分離剤であるヒドロキシエチルセルロースを凝集剤とした実験室規模の凝集実験の結果は、含油海水の場合にもヒドロキシエチルセルロースが油水分離剤として使用できる可能性を持っていることを示しており、ヒドロキシエチルセルロースのような油水分離剤を用いた空気浮上分離法が含油海水の前処理として用いられる可能性がある。塩化第2鉄等の凝集剤を用いた場合には、油を含んだ大量の水酸化鉄の廃棄方法が問題になるが、空気浮上分離の場合にはこの問題が少ない利点があるので、凝集濾過法と共に空気浮上分離も検討する価値がある。

### 5. 結論

塩化第2鉄、硫酸アルミニウム、PAC、ヒドロキシエチルセルロースの4種類の凝集剤をA重油をミキサーを用いて海水中に分散させて調製した油分濃度19~38mg/lの海水に添加して凝集させた後、グラスウールを濾過材として濾過した濾液中の油分濃度は、塩化第2鉄の場合、添加量3mg/l以上で0.25mg/l以下であった。この結果は凝集濾過法は海水中の油分除去法として可能性のあることを示している。

### 6. 今後の課題

#### (1) 連続式凝集濾過の長期運転

今回の実験をふまえて、今回の基礎実験で効果のあった凝集剤を用いて連続的式砂濾過装置を用いた試験を行い、砂濾過装置へ油分の混入した場合の濾



過性能の変化、濾過材に対する影響等について検討する必要がある

(2) RO膜の油に対する許容限界濃度測定実験の必要性

前処理装置と逆浸透装置とを結合した運転を行って、RO膜の油に対する許容限界濃度や、油によってRO膜の性能低下が起こった場合の、洗浄剤、洗浄方法の検討をする実験を行う必要がある。

(3) 今回の実験においては、グラスフィルターを濾過材として用いて、基礎試験を行ったが、砂濾過装置による濾過を組み合わせた連続試験を行うとともに、砂濾過装置設計仕様を定める実験を行う必要がある。

(4) 微量油分濃度の測定

1mg/l以下の海水中の油分濃度を測定する信頼性があり、取扱の容易な分析計を調査し、用意する必要がある。

(5) 今回はA重油を用いて実験を行ったが、より現実に近い条件を再現するために、原油を用いた実験を行う必要がある。

## 引用文献

- 1) H. Roques, et al : "Recent Developements in The reatment of Oily Effluents." Wat. Sci Tech. Vol.18, p.91 - 103 (1086)
- 2) 萩原一芳ほか : 「流出原油の経時変化に関する研究」第3報、環境技術、 3巻 2号、1974
- 3) 福田ほか : 「排出軽質油の識別手法に関する研究」環境保全成果集、環境庁海上保安庁軽微救難部、昭和55～57年
- 4) 日本海洋学海会編 「沿岸環境汚染調査マニュアルII」、星社厚生閣
- 5) Ata M.Hassan, et al : "Performance Evaluation of SWCC SWRO Plants", IDA Conference Aug., 1991, Vol. p.25-29
- 6) ASTM D2035 : "Standard Practice for Coagulation-Flocuation Jar Test of Water"
- 7) 富田 繁 : 「含油排水の処理」産業公害 Vol.20, No9, p.847-
- 8) D. Cormack : "Response to Oil and Chemical Marine Pollution", Applied Science Publishers (1983), London
- 9) W.G. Light et al : "Effect of Pollution on SWRO Plants and its Prevention Desalination, Vol.70(1988) 47-64
- 10) McAuliffe, C.D. : "Petroleum in the Marine Environment", Amer. Chem. Soc., 193-234.
- 11) 富田 繁ほか : 「含油排水の高度処理技術に関する研究(第1報)」化学技術研究所報告 第78巻第4号、p.193-202、(1983)
- 12) 松本 利章ほか : 「静置法による油分離」三井造船技報 第68号、p. 33-39
- 13) Bernt Ericsson : "Reverse osmosis Desalination Plant, Desalination, Vol. 55, (1985), p. 319-342

- 14) 寺島 一生                    化学技術研究所 安全化学環境安全工学課
- 15) M. Al Arrayedhy            : "Pre-and Post-Treatment at the RO Plant at RA's  
Abu Jarjur, Bahrain, Desalination, Vol. 63(1987)  
. p. 81-94
- 16) 栗田工業㈱                    : 水処理薬品ハンドブック
- 17) D. Mackay                    : " Chemical and Physical Behaviour of Hydro-  
carbons in Freshwater, Oil in Freshwater, p10  
(1986)
- 18) Farinas M.                    : "Pilot Experiences on the Recovery of Poluted  
Revers Osmosis Membranes", Desalination,  
Vol. 66, p. 385-402
- 19) Ata M. Hassan                : 油のROに対する影響に関してSWCCから、  
DuPont, UOP等に対する質問状ならびにその回答
- 20) 日本化学会                    : 化学便覧・基礎編
- 21) Perry & Chilton              : Chemical Engineering Handbook

### 3.4 R-6 ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験



R O 海水淡水化

実験研究、その4、R-6

ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験

「各種海水淡水化用RO膜の評価」

1992年7月

平井光芳

岩堀博

国際協力事業団

Abdulrahman Abanmy

Thomas Mani

Ata M. Hassan

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

## 目 次

1. 緒言	3. 4. 1
2. 文献調査	3. 4. 2
3. 実験	3. 4. 4
3. 1 実験装置	3. 4. 4
3. 1. 1 平膜試験装置	3. 4. 4
3. 1. 2 逆浸透膜	3. 4. 5
3. 1. 3 測定装置	3. 4. 5
3. 1. 4 冷却装置の検討	3. 4. 12
3. 2 実験方法	3. 4. 14
3. 2. 1 準備	3. 4. 14
3. 2. 2 一次実験	3. 4. 14
3. 2. 3 本実験	3. 4. 14
4. 実験結果及び考察	3. 4. 17
4. 1 実験結果	3. 4. 17
4. 1. 1 膜の性能	3. 4. 17
4. 1. 2 全膜の透過水量と塩排除率	3. 4. 18
4. 2 考察	3. 4. 27
4. 2. 1 膜の性能	3. 4. 27
4. 2. 2 ハイリット法の検討	3. 4. 27
5. 結論	3. 4. 31
6. 今後の課題	3. 4. 31
引用文献	3. 4. 32

## 表 目 次

表 3.1.1	試験水の測定結果	3.4.9
表 3.1.2	逆浸透膜（平膜）の仕様	3.4.10
表 3.1.3	温度計の校正結果	3.4.11
表 3.1.4	発熱量計算のための温度の測定結果	3.4.12
表 3.2.1	各実験の試験条件	3.4.16
表 4.1.1	各膜の標準化した透過水量と塩排除率	3.4.25
表 4.2.1	シミュレーションの条件(1)	3.4.29
表 4.2.2	シミュレーションの条件(2)	3.4.29
表 4.2.3	ハイブリッド法に関するシミュレーションの結果	3.4.29



## 目 次

図 3.1.1	平膜試験装置の70-図	3.4.6
図 3.1.2	冷却設備の70-図	3.4.7
図 3.1.3	試験セルの立体図	3.4.8
図 4.1.1	運転圧力と塩排除率の関係(NTR759HR)	3.4.20
図 4.1.2	運転圧力と透過水量の関係(NTR759HR)	3.4.20
図 4.1.3	運転圧力と塩排除率の関係(NTR759SW)	3.4.21
図 4.1.4	運転圧力と透過水量の関係(NTR759SW)	3.4.21
図 4.1.5	運転圧力と塩排除率の関係(SC8000)	3.4.22
図 4.1.6	運転圧力と透過水量の関係(SC8000)	3.4.22
図 4.1.7	運転圧力と塩排除率の関係(UTC80HF)	3.4.23
図 4.1.8	運転圧力と透過水量の関係(UTC80HF)	3.4.23
図 4.1.9	運転圧力と塩排除率の関係(UTC80HR)	3.4.24
図 4.1.10	運転圧力と透過水量の関係(UTC80HR)	3.4.24
図 4.1.11	全膜の透過水量と塩排除率の関係	3.4.26
図 4.2.1	ハイブリッド法への適用結果(各膜のブリッド率)	3.4.30
図 4.2.2	ハイブリッド法への適用結果(各膜の運転圧力)	3.4.30
図 4.2.3	ハイブリッド法への適用結果(各膜の最終生産水質)	3.4.30

## 1. 緒言

これまでに建設された世界の淡水化プラントは 13,348,376 m<sup>3</sup>/日で、このうち逆浸透法は 4,114,073 m<sup>3</sup>/日で全体の 30% を占めている。<sup>1)</sup>

逆浸透法の全容量は 1971 年に 20,000 m<sup>3</sup>/日であったが、1980 年には 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/日台になり、1990 年には 4×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/日を越えている。

サウジアラビア王国は淡水化の規模では世界をリードする国で、世界の 27.1% を占めていて、3621,243 m<sup>3</sup>/日の淡水化プラントが建設されている。これらのプラントの約 24% を占めている逆浸透法は 604 基、884,711 m<sup>3</sup>/日で、他は二重目的 MSF法が 71.5% となっている。

逆浸透法淡水化に使われる膜は 酢酸セルロース膜、ポリアミド膜、ポリアミド複合膜、ポリエーテル複合膜、ポリイミド膜等がある。このうち海水淡水化用には主として、酢酸セルロース膜、ポリアミド膜、ポリアミド複合膜及びポリエーテル複合膜が使われている。

最近開発されたポリスulfoneをベースにした複合膜は従来の酢酸セルロース膜、ポリアミド膜等の非対称膜に比べて、透過水量が多く、塩排除率がやや低いことが特徴である。これらの膜の透過水と蒸発法の生産水とを混合する方法が注目されている。

2)-7)

このような複合システムは一般にハイブリッド法と呼ばれ、発電と淡水化、太陽エネルギー利用と淡水化、二種以上の淡水化等の組合せがある。

本研究ではMSF等の蒸発法の生産水と逆浸透法の生産水の混合システムに限って検討した。ハイブリッド法に適した膜モジュール、すなわち適当な塩排除率と大きな透過水量を有する膜モジュールを見いだすために第一段階として平膜試験装置による膜性能の試験を行い、どのような素材の膜がハイブリッド法に適するかの基礎資料を得ることを目的とした。

## 2. 文献調査

最近の淡水化分野における関心の一つにハイブリッド法がある。このハイブリッド法には蒸発法における発電との組合せ、異なる淡水化との組合せ、太陽エネルギー利用との組合せのほか、逆浸透 (RO) 膜と限外 過 (UF) 膜との組合せ、RO膜と電気透析 (ED) 膜の組合せによる濃縮分離等がある。

この中でもRO法と蒸発法との組合せに関心が高く、一部で既に実施されている。最近のハイブリッド法の状況について文献検索を行った結果、過去 10 年間の 23 件のうちRO法に関するものが 18 件と一番多く、このうちMSFとの組合せに関するものが 6 件である。このほか、透過気化 (PV) 法との組合せが 4 件、ED 法との組合せが 3 件、UF 膜との組合せが 2 件、その他の組合せが 3 件であった。文献調査の結果、ハイブリッドRO法の膜選定に関する実験はこれまで行われていなかった。

また、種々の試算によればハイブリッド法として MSF法と組合せることによってROの建設費と運転費が RO 単独よりも 10 % 低下する。また、発電を組み込んだMSF法とのハイブリッドの場合は次のような利点が上げられている。<sup>8)</sup>

- (1) 共通の取水が可能なこと。
- (2) RO法設備の電力は付属の発電設備から供給できること。
- (3) MSF法とRO法の生産水を混合して得られた水はWHOの基準を満足すること。
- (4) 造水コストが単独のRO法に較べて 10~15% 減少する。
- (5) 高回収率が採用できることから取水及び前処理関係費が減少する。
- (6) RO法の第 2 段目が不用となる。
- (7) 膜交換率が低下する。
- (8) エネルギー消費量が減少する。

しかし、これらの試算では、このようなハイブリッド法に適合するためには従来の膜性能では運転圧力を 80 Kg/cm<sup>2</sup> もの高圧力の耐久性を持った RO膜が必要であり、高回収率運転ができる塩排除率が必要とされる。

一方、最近の RO膜の開発は複合膜中心であり、これらは透過水量が従来膜に較べ

て多く、塩排除率も海水一段脱塩が可能なものが多い。このような膜がハイブリッド法に使えるかどうか検証することが課題の一つである。

### 3. 実験

#### 3.1 実験装置

実験に必要とした機器は平膜試験装置、逆浸透膜、電気伝導度計、pH計、温度計、電子天秤、ガラス器具類、その他である。

##### 3.1.1 平膜試験装置

この装置は12の試験セル、2台のポンプ及び限外透過モジュール、カートリッジフィルター、水槽が各1基と配管で構成されている。各セルには圧力計とフロー流量計が接続されている。この装置は一つの循環系で組まれている。

##### (1)仕様

セル数	: 12 基
容量	: 40 L/min X 1,050 PSI
水槽容量	: 200 L
最大運転温度	: 125 F
材質	
ポンプ	: 316SS
圧力計等	: 316SS
配管 (高圧)	: 316SS
〃 (低圧)	: PVC

##### (2) フロ-図

図 3.1.1 に平膜試験装置のフロ-図を示す。

##### (3) 付属装置

この平膜試験装置には冷却設備がなかったので、新たに設置した。この設備は循環ポンプと水槽で構成されている。氷の入った水槽の冷却水は平膜試験装置に付属した熱交換器とその水槽の間を循環する。図 3.1.2 冷却設備のフロ-図を示す。

##### (3) 試験セル

12の試験セルは共通のハッチ-配管に並列に接続され、各セルは同一寸法であり、直径5cmの平膜が装着できる。また各セルには入口弁、出口弁及びフロー流量計が接

続されている。図 3.1.3 に試験機の立体図を、表 3.1.1 の下部にこれらの試験機の寸法を示す。

### 3.1.2 逆浸透膜

実験に使用した逆浸透膜は海水淡水化用の代表的な酢酸セルロース膜が一種類 (SC8000)、最近開発された芳香族ポリイミド複合膜が二種類 (NTR759SW、NTR759HR) と同じく最近開発された架橋ポリイミド複合膜が二種類 (UTC80HR、UTC80HF)、3 タイプ、5 種類とかん水脱塩用の低い運転圧力のポリイミド複合膜が一種類 (UTC70) である。NTR759HR 及び UTC80HF は高透過水量で従来からの高濃度海水用の従来からの高濃度海水用の RO 一段脱塩モジュールよりもやや塩排除率の低いタイプである。

表 3.1.2 に平膜の逆浸透膜の仕様を示す。

### 3.1.3 測定装置

#### (1) 電気伝導度計

電気伝導度の測定は電気伝導度計 (Yellow Springs Instruments Co, Inc. 製 CONDUCTANCE METER model YSI-32) を使用し、標準の塩化ナトリウムで校正した。その温度補正係数は 2.0% であった。

原水及び透過水の塩化ナトリウム濃度はこの電気伝導度計で測定した値から計算した。

#### (2) pH 計

pH の測定には pH 計 (Fisher 製 accumet pH meter model 825MP) と複合電極、8104 を使用し、pH7 と pH10 の標準液で校正した。

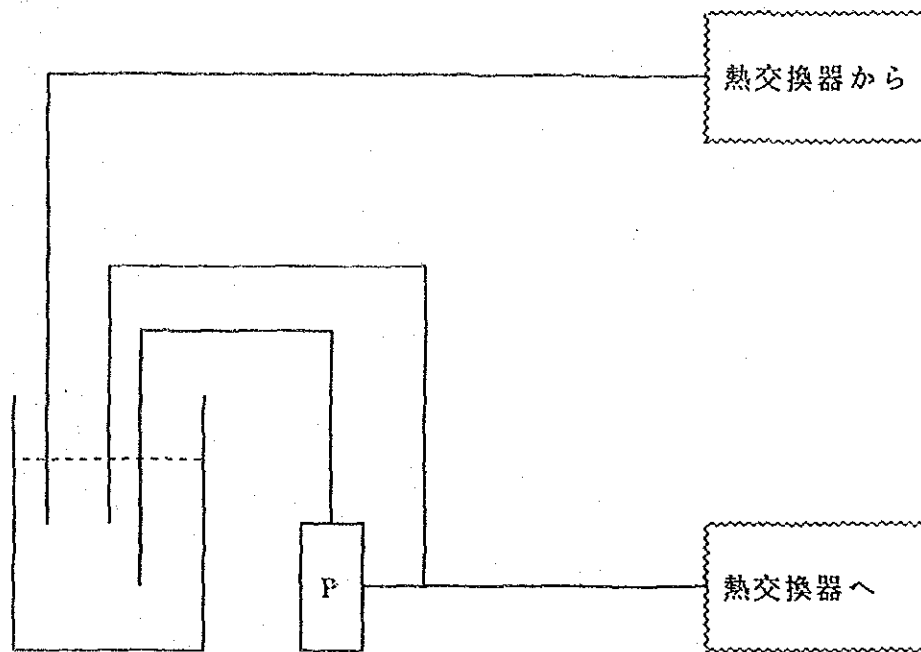
#### (3) 温度計

水温の測定はサーミスタ温度計 (芝浦電子製 Portable Thermometer model MGA-III, サーマスタ-TYPE LM7) と水銀棒状温度計を使用し、それぞれ基準温度計 (東亜計器製作所製、No. 9979) で校正した。校正結果を表 3.1.3 に示す。

#### (4) その他

その他の測定器具としては透過水流量の測定にマスフローメーターを、塩化ナトリウムの標量に化学天秤 (Mettler 製 PE3600) を使用した。

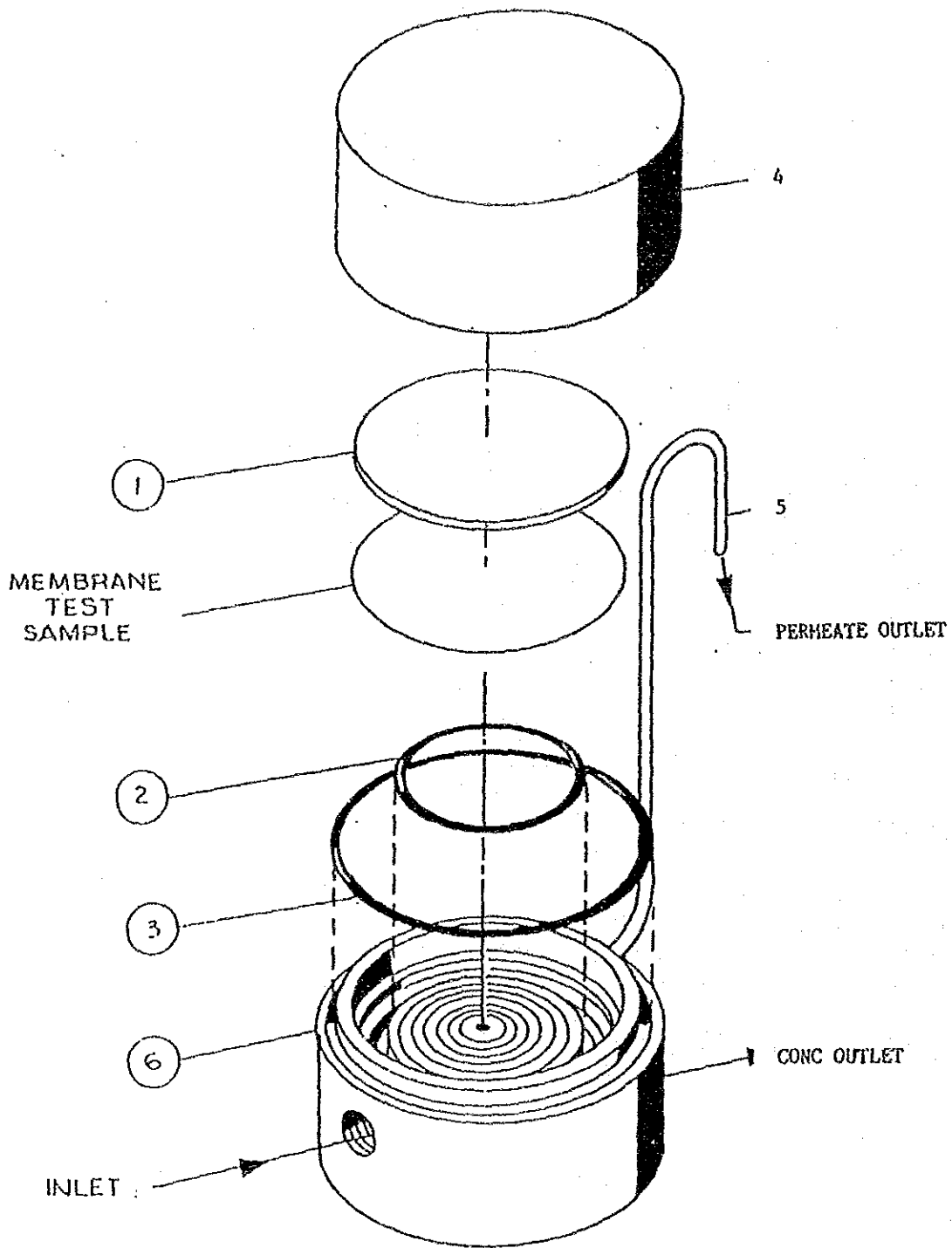




循環用水槽      循環ポンプ

図 3.1.2 冷却設備のフロー図





1. Porous SS Disc
2. O-Ring
3. O-Ring
4. Upper Cell Block
5. Permeate Outlet Pipe
6. Lower Cell Block

図 3.1.3 試験セルの立体図

表 3.1.1 試験セルの測定結果

単位: mm

セル 番号	測定結果						流路間隔		O-リングの シール面
	A	B	C	D	E	F	最小	最大	
1	3.3	5.7	8.45	6.3	1.7	4.8	0.60	1.35	良好
2	3.3	5.75	8.4	6.25	1.6	4.95	0.50	1.35	良好
3	3.4	5.7	8.4	6.3	1.8	4.75	0.60	1.40	良好
4	3.15	5.8	8.3	6.35	1.65	4.8	0.55	1.55	孔蝕有り
5	3.3	5.9	8.4	6.3	1.7	4.8	0.40	1.40	孔蝕有り
6	3.3	5.85	8.55	6.3	1.7	4.9	0.45	1.25	良好
7	3.3	5.6	8.3	6.3	1.7	4.85	0.70	1.50	孔蝕有り
8	3.55	5.75	8.3	6.4	1.6	4.85	0.65	1.60	良好
9	3.15	5.7	8.3	6.3	1.7	4.85	0.60	1.50	孔蝕有り
10	3.25	5.65	8.3	6.3	1.75	4.8	0.65	1.50	良好
11	3.1	5.6	8.2	6.25	1.75	4.85	0.65	1.55	孔蝕有り
12	3.3	5.8	8.3	6.3	1.65	4.9	0.50	1.50	良好
平均	3.28	5.73	8.35	6.30	1.69	4.84	0.57	1.45	

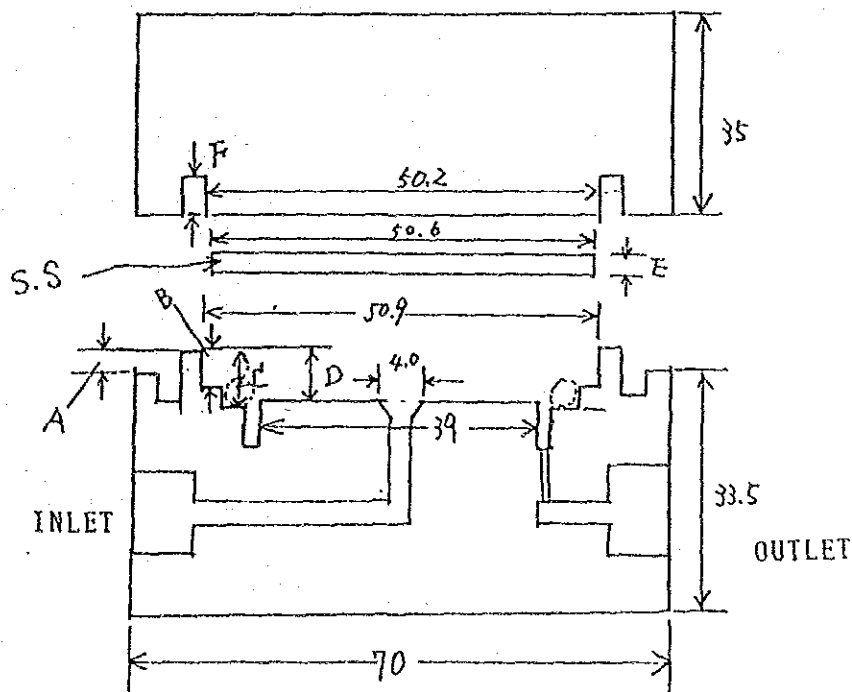


表 3.1.2 逆浸透膜(平膜)の仕様

膜の種類	材 質	構 成	塩排除率 %	透過水量 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> . day	試験条件
NTR759HR	ポリアミド	複合膜	99.0	0.60	3.2%NaCl, 56Kg/cm <sup>2</sup>
NTR759SW	ポリアミド	複合膜	99.0	1.00	3.2%NaCl, 56Kg/cm <sup>2</sup>
SC8000	酢酸セルロース	非対象膜	98.1	0.52	3.2%NaCl, 56Kg/cm <sup>2</sup>
UTC80HF	ポリアミド	複合膜	99.3	0.90	3.2%NaCl, 56Kg/cm <sup>2</sup>
UTC80HR	ポリアミド	複合膜	99.6	0.57	3.2%NaCl, 56Kg/cm <sup>2</sup>
UTC70	ポリアミド	複合膜	99.6	1.15	0.15%NaCl, 15Kg/cm <sup>2</sup>

注：膜メーカーのデータによる

表 3.1.3 温度計の校正結果

単位：℃

(測定結果)						
Std.	D.T.	A	B	C	D	E
23.0	23.0	23.5	23.3	23.3	23.0	23.7
44.5				45.0	44.7	45.1
44.8		45.2	45.3			
45.0		45.6	45.5			
46.1				46.5	46.4	46.8
46.4		46.8	46.5			
47.0	47.0					
(指示誤差)						
	D.T.	A	B	C	D	E
23.0	0	0.5	0.3	0.3	0	0.7
44.5				0.5	0.2	0.6
44.8		0.4	0.5			
45.0		0.6	0.5			
46.1				0.4	0.3	0.7
46.4		0.4	0.1			
47.0	0					
AVG	0.0	0.5	0.4	0.4	0.2	0.7

Std.: 基準温度計

D.T.: デジタル温度計

A, B, C, D, E: 水銀温度計

### 3.1.4 冷却装置の検討

#### (1) 発熱量の測定

試験装置を冷却なしで運転し、温度の上昇を測定して発熱量を計算した。  
温度の測定結果を表 3.1.4 に示す。

表 3.1.4 発熱量計算のための温度の測定結果

経過時間 min	水温 (°C)		温度差 (°C)		備考
	水槽内	供給水	水槽内	供給水	
0	34.0	34.0	0	0	冷却停止
5	35.8	35.8	1.8	1.8	
10	37.0	37.0	3.0	3.0	
15	38.0	38.0	4.0	4.0	
20	39.8	40.0	5.8	6.0	
25	41.0	41.0	7.0	7.0	
30	42.5	42.5	8.5	8.5	
35	43.5		9.5		
40	45.0	44.8	11.0	10.8	冷却開始
50	43.0	40.0	9.0	6.0	

#### (2) 発熱量の計算

温度上昇：9.5 °C / 35 min

水槽容量：167 L

配管等容量：10 L

1 時間当りの発熱量は

$$1.0 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C} \times 177 \text{ kg} \times 9.5 \text{ } ^\circ\text{C} \times 60/35 = 2,883 \text{ kcal/hr}$$

### (3) 熱交換器の検討

熱交換器の容量について検討を行った。平膜試験装置にはジャケット型のステンレス製熱交換器が付属しているが、この熱交換器の内部構造が不明のため30mmのH<sup>17</sup>が内部で1.5往復しているものと推定し、伝熱面積、総括伝熱係数を次のように計算した。その結果、ステンレス鋼の一般的な伝熱係数 730 ~ 1,460 kcal/m<sup>2</sup>・°C・hr とほぼ同程度であることからこの既存の熱交換器で十分冷却できると判断される。

発熱量 : 2,880 kcal/hr

伝熱面積 : 0.03m x 3.14 x 0.6m x 3 = 0.17 m<sup>2</sup>

温度差 : 15°C

総括伝熱係数 : 2,880 kcal/hr / ( 0.17m<sup>2</sup> x 15°C ) = 1,129 kcal/m<sup>2</sup>・°C・hr

### (4) 冷却用システムの検討

冷却は冷却水を既存の熱交換器に循環することとし、冷却水は氷を適宜投入して温度を一定にするものとした。氷の融解熱を 80 kcal/kg としてこの時の氷の必要量を次のように計算した。また、冷却水の循環は 2.0 m<sup>3</sup>/hr程度のもつを新たに意した。

氷の必要量:

$$2,880 \text{ (kcal/hr)} / ( 80\text{kcal/kg} + 10\text{kcal/kg} ) = 32\text{kg/hr}$$

一日に 5 時間運転とすると約 150 kg の氷が必要となる。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 準備

原水の塩化ナトリウム溶液は MSF 法海水淡水化の蒸留水に工業用の塩化ナトリウムを溶解した。原水の pH は 1.2N の塩酸で 6.5 に調整した。

実験する平膜の逆浸透膜は特製の打ち抜き工具で必要枚数作成し、各実験の直前に各膜に装着した。なお、同一膜を引き続き同一膜で使用するときは特に問題がなければ交換しなかった。

平膜試験装置は循環運転のため、運転中に温度が上昇する。このため運転時の温度上昇を測定し、冷却装置の設計、製作を行った。

冷却装置の循環水水温は製氷工場から購入した水を冷却用水槽に適宜投入し、水温を 10 ~ 15 °C に保持した。要した氷は最大一日当たり (4~5 時間運転) 200~250Kg であった。

原水及び透過水の電気伝導度からの濃度計算のため塩化ナトリウムの標準溶液を調整し、測定した電気伝導度で検量用の相関式を検討した。

### 3.2.2 一次実験

実験に先だって、まず測定膜の性能、特に漏れ等を確認するために予備的な実験を行った。逆浸透膜は酢酸セルロース膜の SC8000 を使用した。供給液の濃度は 3.0%NaCl に調整し、運転圧力は 5.5MPa とした。

次に逆浸透膜は 6 種類を使って、供給液の濃度は 3.5%NaCl に調整し、運転圧力は 5.5MPa とした。また、pH は 6.5 に調整した。測定は運転開始 30 分後から開始し、透過水の水質、水量のほか運転圧力、各部の水温等を 2 回から 3 回測定した。表. 3.2.1 に実験条件を示す。

### 3.2.3 本実験

逆浸透膜は 6 種類を使って、供給液の濃度は標準的試験 ( ASTM, JIS ) における 3.5%を中心として 3.0, 3.5, 4.0% NaCl の 3 条件に調整し、運転圧力は実用範囲として 5.5~ 6.0 MPa が一般的であるので、これを含むものとして 4.9, 5.5,

5.9, 6.4MPa の 4 条件とした。また、pH は 6.5 に随時、調整した。測定は運転開始 30 分後から開始し、透過水の水質、水量のほか運転圧力、各部の水温等を 2 回から 3 回測定した。



表 3.2.1 各実験の試験条件

項 目	逆浸透膜	実 験 条 件 (供給水)	
		濃 度*) %	圧 力 MPa
予備実験	SC8000	3.0	5.5
一次実験	NTR759HR NTR759SW SC8000 UTC80HF UTC80HR UTC70	3.0, 3.5	5.5
本実験	NTR759HR NTR759SW SC8000 UTC80HF UTC80HR	3.0, 3.5, 4.0	4.9, 5.5
	UTC70		5.9, 6.4
	UTC70	0.15	1.5

\*) NaCl 濃度

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 実験結果

#### 4.1.1 膜の性能

透過水の塩化ナトリウム濃度は測定した電気伝導度から式 4.1.1 または式 4.1.2 によって計算した。そして、塩排除率は式 4.1.3 で計算し、透過水量は式 4.1.4 で 25 °C に補正した。

$$\text{NaCl (mg/L)} = (\text{EC} / 2.4398)^{1.0343} \quad [ \text{EC} < 18,000 \mu\text{S/cm} ] \quad (4.1.1)$$

$$\text{NaCl (mg/L)} = ((\text{EC} + 5,139) / 16.64)^{1.282} \quad [ \text{EC} > 17,000 \mu\text{S/cm} ] \quad (4.1.2)$$

$$\text{REJ. (\%)} = (1 - (\text{CP} / \text{CF})) * 100 \quad (4.1.3)$$

EC : 電気伝導度 ( $\mu\text{S/cm}$ )

CP : 透過水 NaCl 濃度 (mg/L)

CF : 供給水 NaCl 濃度 (mg/L)

$$Q_{p25} = Q_{pt} * (1.03)^{(t-25)} \quad (4.1.4)$$

$Q_{p25}$  : 25 °C における透過水量

$Q_{pt}$  : t °C における透過水量

図 4.1.1 ~ 図 4.1.10 に各膜の運転圧力と塩排除率及び透過水量の関係を示す。

各膜の性能は以下のとおり、

(1) 芳香族ポリリミド複合膜 NTR759HR の塩排除率は 98.66 ~ 99.15 % で平均 98.

91%、透過水量 (温度補正值) は 0.845 ~ 1.604  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  で平均 1.168  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  であった。

(2) 芳香族ポリリミド複合膜 NTR759SW の塩排除率は 98.22 ~ 99.25 % で平均 98.

80%、透過水量 (温度補正值) は 0.608 ~ 1.172  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  で平均 0.896  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  であった。

(3) 酢酸セルロース SC8000 の塩排除率は 96.12 ~ 97.48 % で平均 98.91%、透過水

量 (温度補正值) は 0.470 ~ 0.802  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  で平均 0.605  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  であった。

(4) 架橋ポリリミド複合膜 UTC80HF の塩排除率は 98.71 ~ 99.33 % で平均 99.06

%、透過水量 (温度補正值) は 0.82 ~ 1.635  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  で平均 1.171  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  であった。

日であった。

(5) 架橋\*リミド\*複合膜 UTC80HR の塩排除率は 99.06 ~ 99.6 % で平均 99.42 %、透過水量(温度補正值)は 0.623 ~ 1.246 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.日 で平均 0.882 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.日であった。

芳香族\*リミド\*複合膜の NTR759HR 及び架橋\*リミド\*複合膜の UTC80HR はともに高い透過水量を持っていることからこれらの膜の圧力依存性が他の膜より大きかった。なお、塩排除率の圧力依存性は各\*リミド\*膜、酢酸セルロース膜とも大差がなかった。

#### 4.1.2 全膜の透過水量と塩排除率

標準化した透過水量と塩排除率を ASTM D4516-85 に従って計算した。計算式を Eq. 4.1.5 及び Eq. 4.1.6 に示す。

ASTM D4516-85 より<sup>9)</sup>

$$QPs = \frac{(Pfa - DPfba/2 - Ppa - PAIfba + PAIpa) \times TCFs}{(Pfs - DPfbs/2 - Pps - PAIfbs + PAIps) \times TCFa} \times QPa$$

$$= \frac{(Pfa - 0.99 \times PAIfba) \times 1.03}{(2726.22) \times 1.03^{(T-25)}} \times QPa \quad (4.1.5)$$

QPs : 標準化された透過水量

QPa : 実測の透過水量

Pfs = 5520kPa : 標準の運転圧力

Pfa = P\*1000kPa : 実測の運転圧力

DPfbs = DPfba = 0 : 標準及び実測の運転圧力差

Pps = Ppa = 0 : 標準及び実測の透過水側圧力

PAIfb = 0.2654\*Cfb\*(T+273.15) / (1000 - Cfb/1000) : 浸透圧

$$PAIfb = 0.2654 * Cfb * (T + 273.15) / (1000 - Cfb/1000) \quad : \text{浸透圧}$$

T : 標準及び実測の水温

$$Cfbs = Cfs = 35000 \text{ mg/L}$$

Cfba = Cfa = C mg/L : 供給側の濃度

PAIfbs = 2822 kPa : 標準の供給側浸透圧

PAIps = 0.01 \* PAIfbs = 28.22 kPa : 標準の透過水側浸透圧

PAIpa = 0.01 \* PAIfba : 実測の透過水側浸透圧

$$SPs = \frac{(Pfa - DPfba/2 - Ppa - PAIfba + PAIpa) \times Cfbs (Cfa)}{(Pfs - DPfbs/2 - Pps - PAIfbs + PAIps) \times Cfba (Cfs)} \times SPa$$

$$= \frac{Pfa - 0.99 \times PAIfba}{2726.22} \times SPa$$

表 4.1.1 に各膜の標準化した透過水量と塩排除率を示す。これらの透過水量と塩排除率の関係を図 4.1.11 に示す。

この図からも明らかなように芳香族ポリイミド膜 NTR759HR と架橋ポリイミド膜 UTC 80HFが高い透過水量と従来からの海水用一段脱塩 RO 膜よりもやや低い塩排除率を持っている。

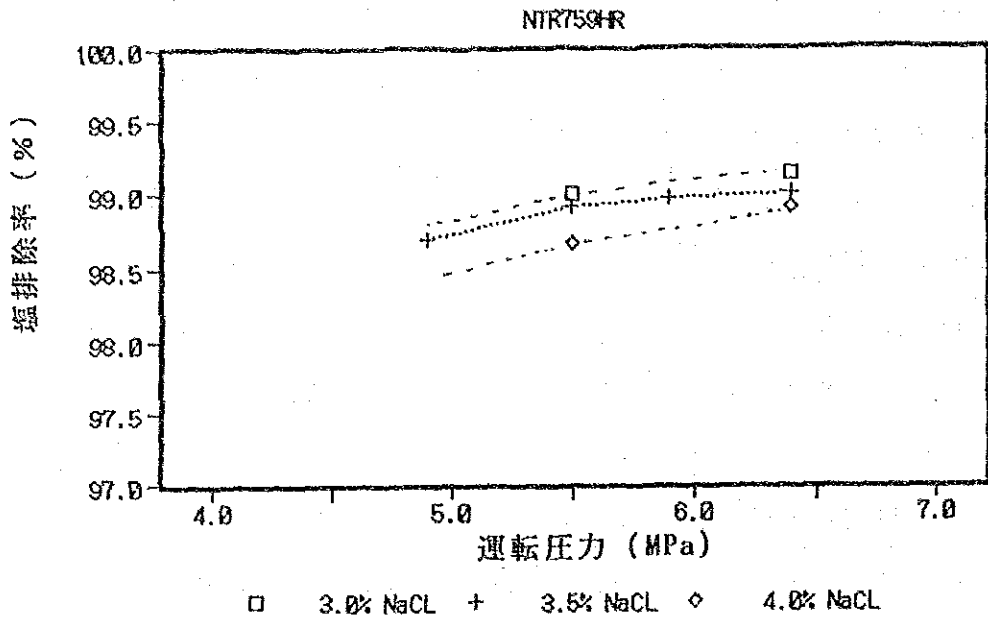


図 4.1.1 運転圧力と塩排除率の関係 (NTR759HR)

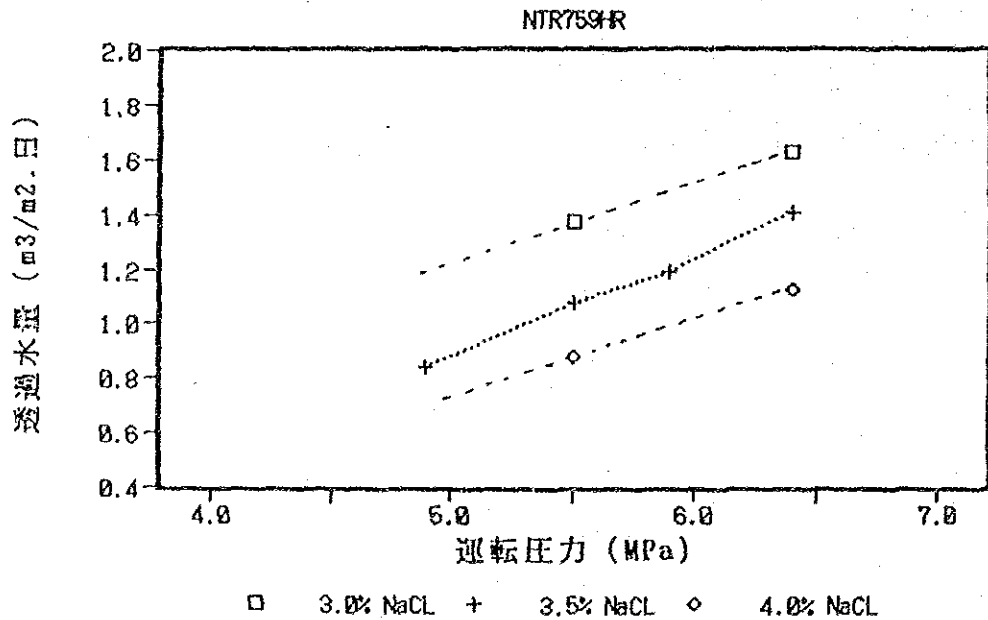


図 4.1.2 運転圧力と透過水量の関係 (NTR759HR)

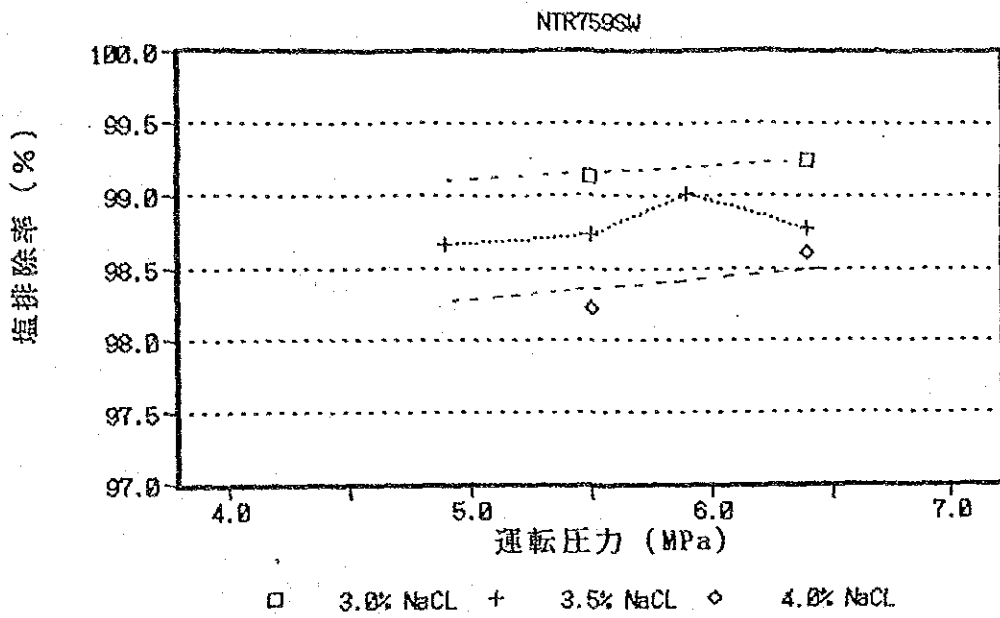


図 4.1.3 運転圧力と塩排除率の関係 (NTR759SW)

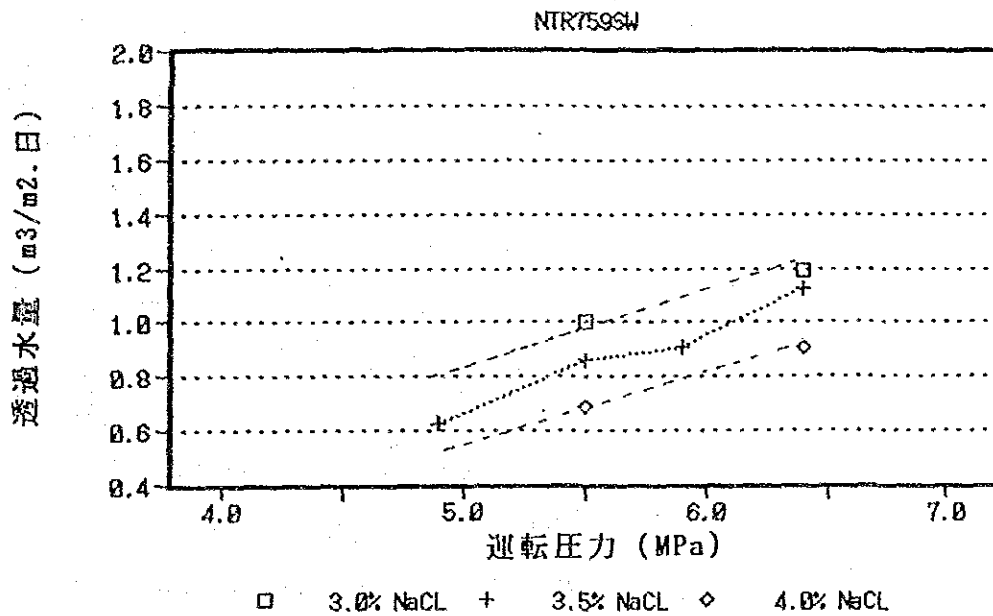


図 4.1.4 運転圧力と透過水量の関係 (NTR759SW)

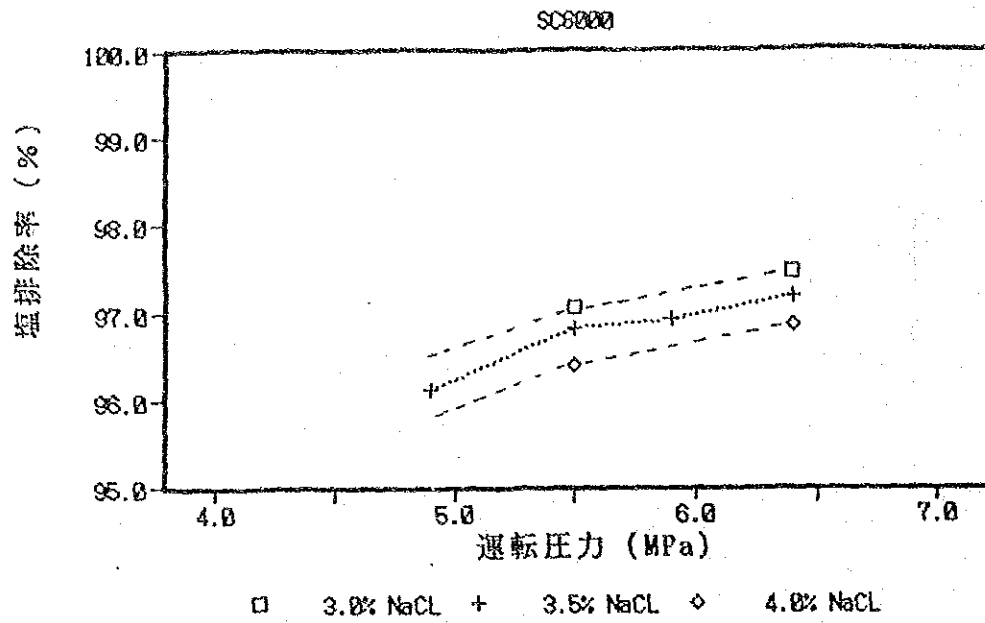


図 4.1.5 運転圧力と塩排除率の関係 (SC8000)

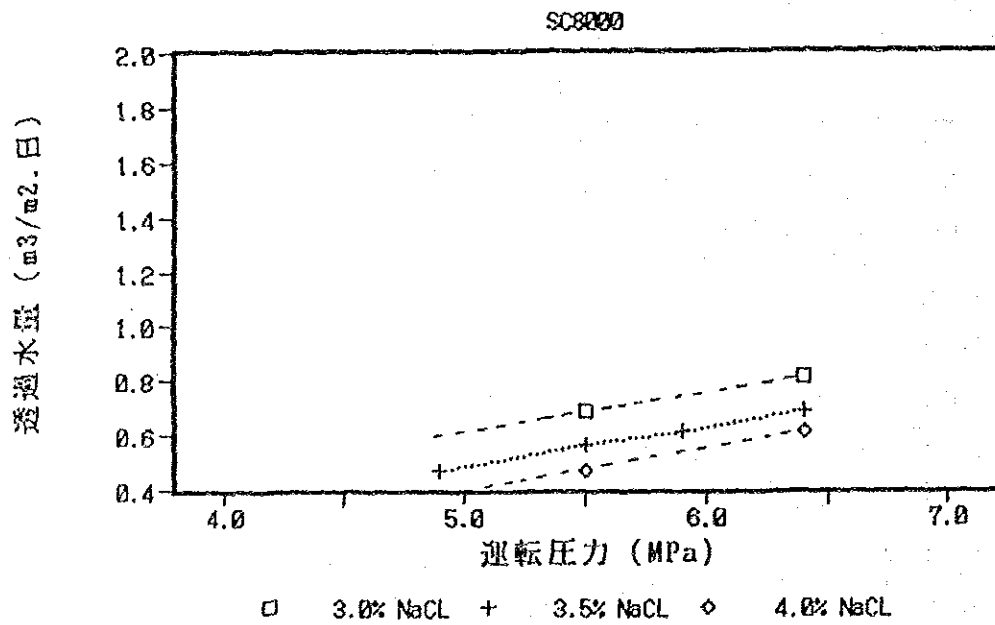
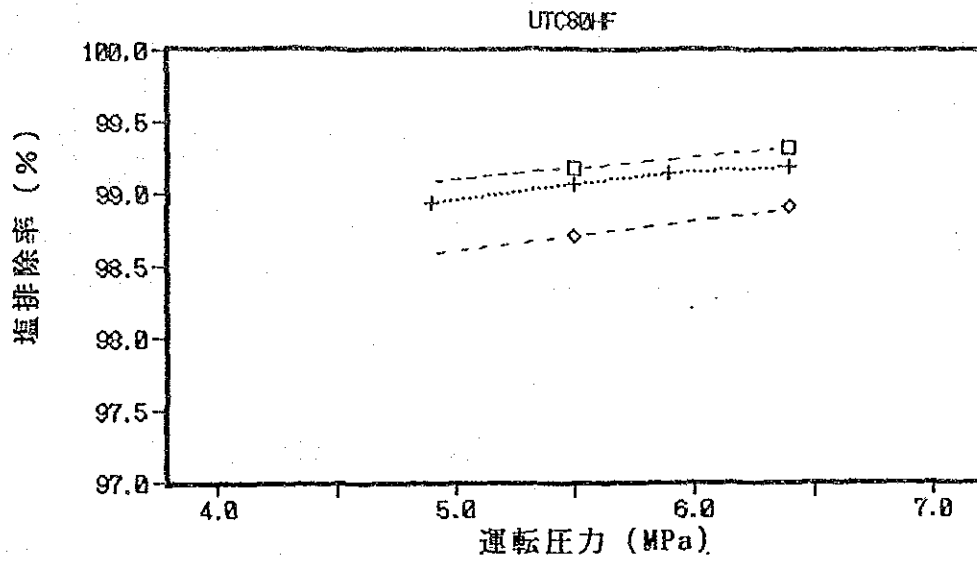
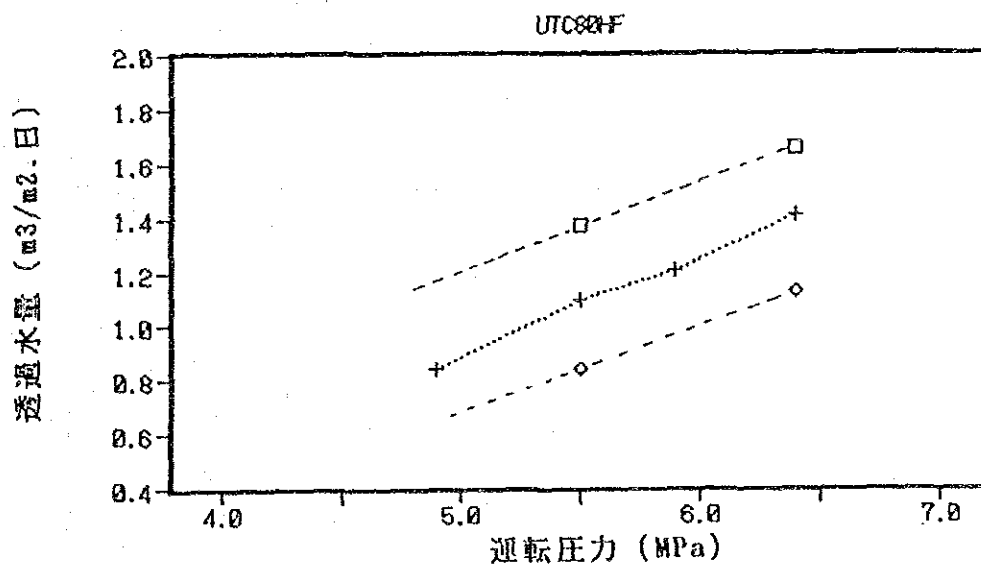


図 4.1.6 運転圧力と透過水量の関係 (SC8000)



□ 3.0% NaCl + 3.5% NaCl    + 3.5% NaCl    ◇ 4.0% NaCl

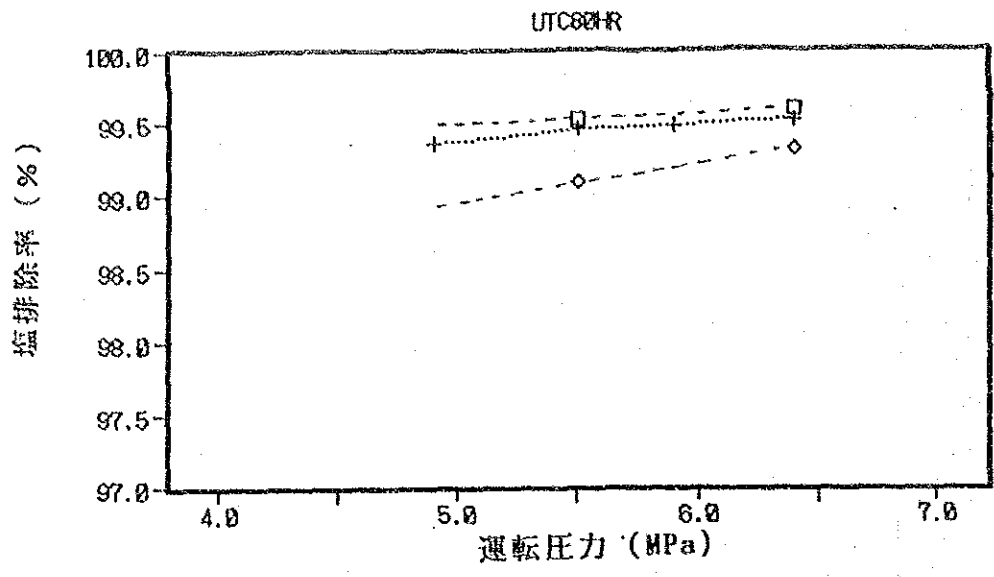
図 4.1.7 運転圧力と塩排除率の関係 (UTC80HF)



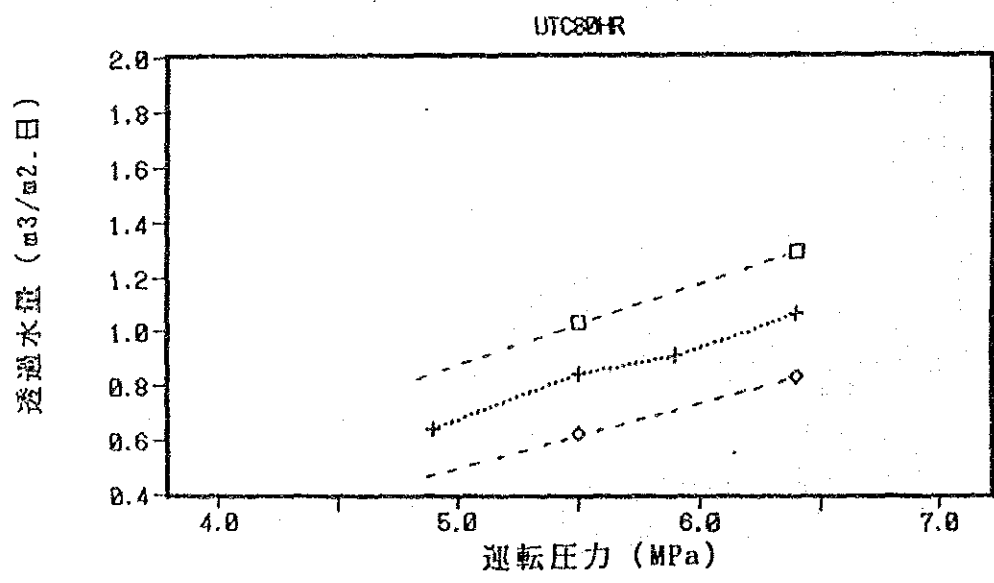
□ 3.0% NaCl + 3.5% NaCl    + 3.5% NaCl    ◇ 4.0% NaCl

図 4.1.8 運転圧力と透過水量の関係 (UTC80HF)





□ 3.0% NaCl + 3.5% NaCl    ◇ 4.0% NaCl  
 図 4.1.9 運転圧力と塩排除率の関係 (UTC80HR)



□ 3.0% NaCl + 3.5% NaCl    ◇ 4.0% NaCl  
 図 4.1.10 運転圧力と透過水量の関係 (UTC80HR)

表 4.1.1 各膜の標準化した透過水量と塩排除率 STDATO

Membrane	実験値 *1		標準条件	
	Flux m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .D	Rejection %	Concentration mg/L	Pressure MPa
UTC80HR	0.804	99.36	35,000	5.5
UTC80HF	1.068	98.96	35,000	5.5
NTR759SW	0.819	98.66	35,000	5.5
NTR759HR	1.068	98.80	35,000	5.5
SC8000	0.561	96.74	35,000	5.5

\*1: ASTM D4516-85 によって標準化済み

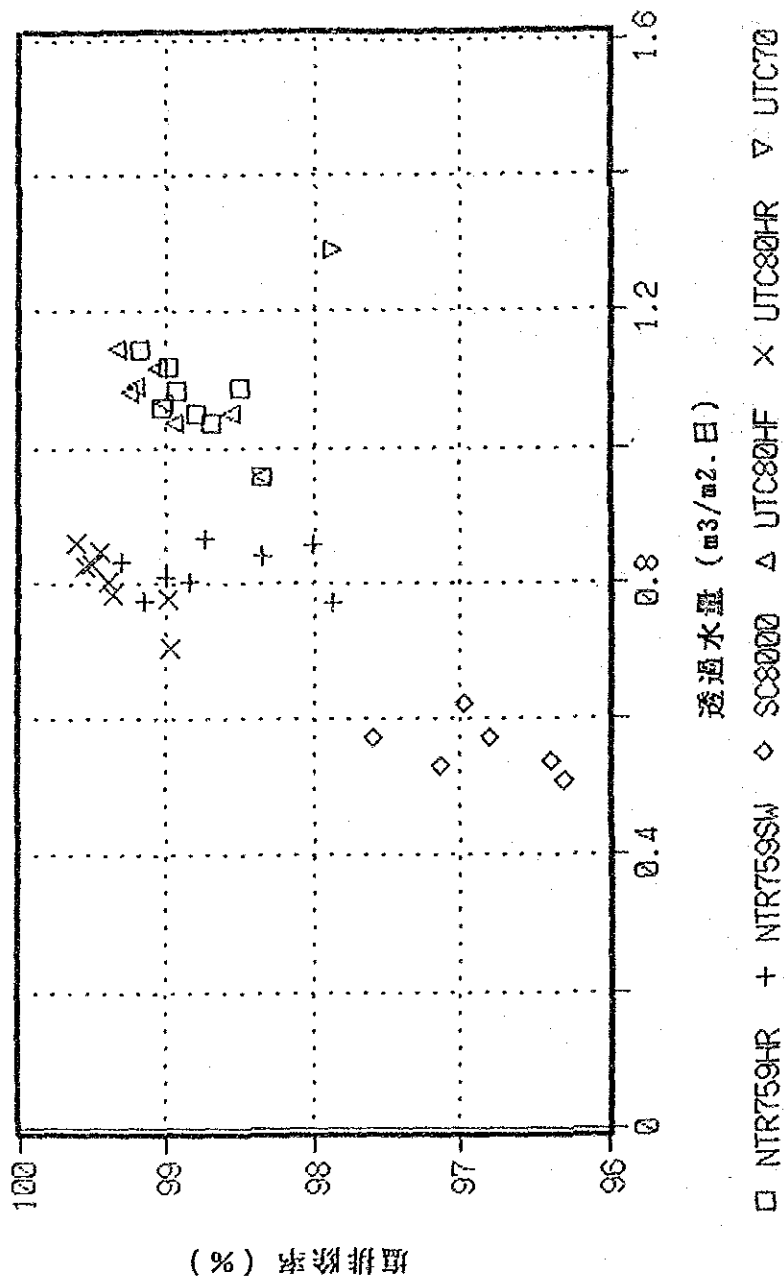


図 4.1.11 全膜の透過水量と塩排除率の関係

## 4.2 考察

### 4.2.1 膜の性能

この実験における膜の塩排除率はメーカーとほぼ同じであった。しかし、透過水量はその値を越えた。ポリミッド複合膜の透過水量の増加は酢酸セルロース膜の透過水量より大きかった。

低塩排除率の二つのポリミッド複合膜はほぼ同じ透過水量と塩排除率であった。

### 4.2.2 ハイブリッド法の検討

平膜試験の性能から特別のシミュレーションプログラムで一定規模のROプラントの性能をシミュレーション計算した。表 4.2.1 にシミュレーションの条件を、表 4.2.2 にシミュレーションの結果を示す。

なお、この条件のうちモジュール本数を一定にして生産水量（ROプラントを設計する場合の値）を変えると生産水水質がやや大きく変動したので、実際にROプラントを設計する時は最適な設計FLUX（単位膜面積当りの透過水量）の検討が必要である。

ハイブリッド法の適用はこのシミュレーションの結果を基に、蒸発法との複合システムとして検討した。図 4.2.1 ~ 図 4.2.3 にハイブリッド法への適用結果を示す。各膜のハイブリッドの効果は次のとおり、

- (1) UTC80HR はブリッド（蒸発法の生産水を混ぜる）は必要ないが、ROプラントの運転圧力が6 MPa 必要であった。
- (2) UTC80HF はブリッド率（蒸発法の生産水を混ぜる割合）が 0.3 ~ 0.54 で、ROプラントの運転圧力が最大 5.6 MPa となった。
- (3) SC8000 はブリッド率が 0.57 ~ 0.71 で、ROプラントの運転圧力が最大 7.05 MPa であった。
- (4) UTC70 はブリッド率が 0.72 ~ 0.82 で、運転圧力が最大 5.16 MPa であり、他の膜の場合より低かった。しかしこの圧力はこの膜の最大運転圧力範囲を越えていた。
- (5) NTR759SW はブリッド率が 0.28 ~ 0.52 で、ROプラントにおける運転圧

力が最大 6.09 MPa であった。

(6) NTR759HR はブリット率が 0.39 ~ 0.6 で、RO7 ライトにおける運転圧力が最大 5.57 MPa であった。

以上の結果から、架橋ポリミド複合膜の UTC80HF 及び 芳香族ポリミドの NTR759SW の二つの膜は低い圧力範囲で使うことができ、かつ、これらの膜のブリット率は 0.3 ~ 0.5 であり、ハイブリッド法を適用できる。これらの膜は塩排除率が従来の海水用一段脱塩 RO 膜よりやや低いタイプのポリミド複合膜である。

表 4.2.1 シミレ-ションの条件 (1)

項目	条件
Module Type:	Spiral wound
Area of Membrane:	30 m <sup>2</sup> /Element
Number of Element	6 /Module
Feed concentration:	NaCl 35000 mg/L
Feed temperature:	20 ~ 33 °C
Recovery Ratio:	35 %
Quantity of Product:	110 m <sup>3</sup> /day
Data of Membrane:	Data of Experiment

表 4.2.2 シミレ-ションの条件 (2)

Membrane	補 正 値		標 準 条 件	
	Flux m <sup>3</sup> /day	Rejection %	Concentration mg/L	Pressure MPa
UTC80HR	24.1	99.36	35,000	5.5
UTC80HF	32.0	98.96	35,000	5.5
SC8000	16.8	96.74	35,000	5.5
UTC70	38.7	97.88	1,500	1.5
NTR759SW	24.6	98.66	35,000	5.5
NTR759HR	32.0	98.80	35,000	5.5

補正値は実験で得られた値をASTM D4516-85 に従って標準条件に補正した。

表 4.2.3 ハイ\*リット\*法に関するシミレ-ションの結果

Membrane	Temp.	UTC80HR	UTC80HF	SC8000	UTC70	NTR759SW	NTR759HR
Pressure (MPa)	20°C	6.13	5.59	7.05	5.16	6.09	5.57
	33°C	5.77	5.27	6.26	5.04	5.61	5.17
Product Concentration (TDS, mg/l)	at 20°C	322	701	1125	1724.3	683.6	810.8
	at 33°C	484	1054.9	1681	2605	1026.3	1206.6
Blend-ratio (-)	at 20°C	0	0.3	0.57	0.72	0.28	0.39
	at 33°C	0	0.54	0.71	0.82	0.52	0.6
Final Pro. Conc. (TDS, mg/l)	at 20°C	322	494	489	490	495	498
	at 33°C	484	491	495	477	498	489

MSF法の生産水質を 10 mg/L とした。

Blend-ratio は全水量に対する MSF 法の生産水の割合を示す

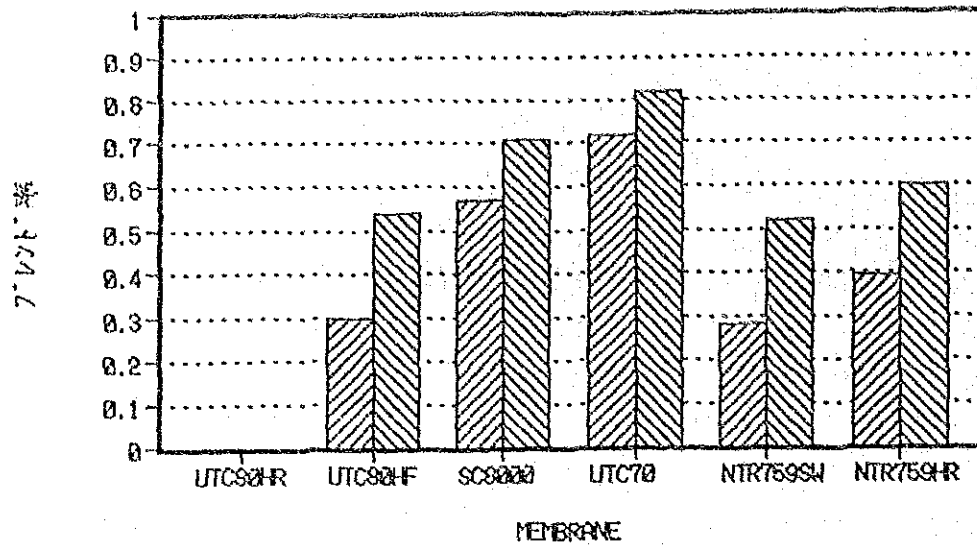


図 4.2.1 ハイリット法への適用結果 (各膜のフールド率)

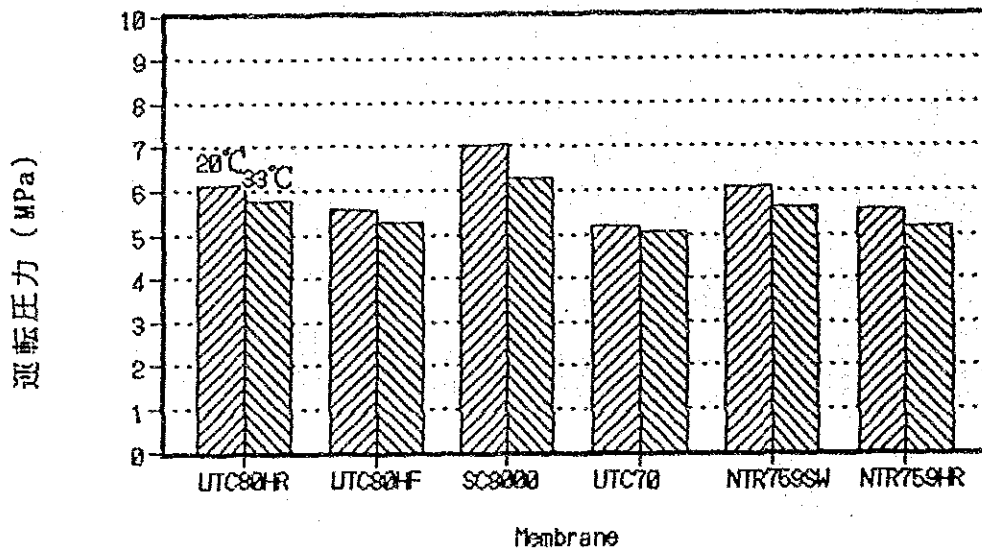


図 4.2.2 ハイリット法への適用結果 (各膜の運転圧力)

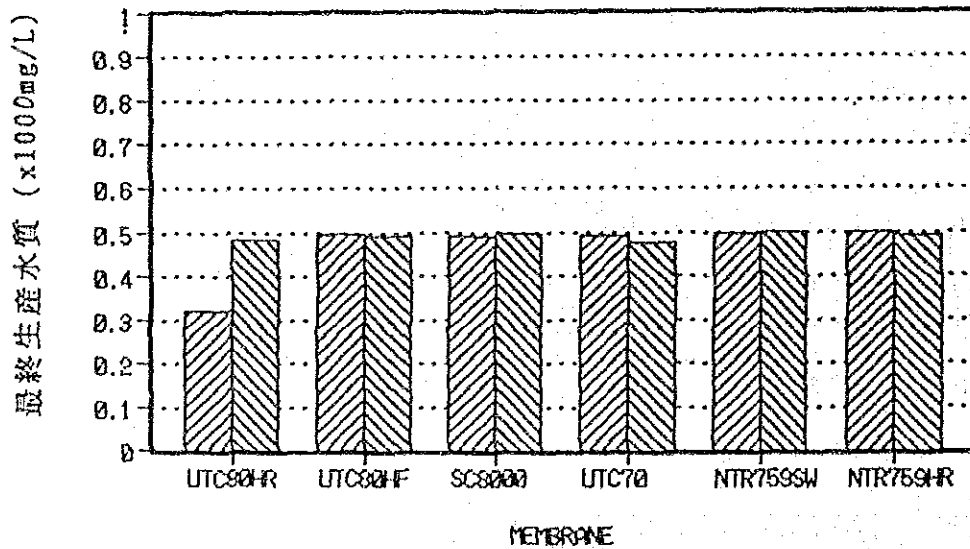


図 4.2.3 ハイリット法への適用結果 (各膜の最終生産水質)

## 5. 結論

この研究では 1 種類の酢酸セルロース、2 種類の高い塩排除率を持つナリミド複合膜、2 種類のやや低い塩排除率を持つナリミド複合膜、及び 1 種類の低い運転圧力のナリミド複合膜について平膜での実験を行った。

平膜での性能試験結果を基に、モジュールへのシミュレーション行って適性の評価を実施した結果、やや低い塩排除率を持つナリミド系の複合膜がハイリット法には適していることが解った。

ハイリット法では水質だけでなく、水量も考慮に入れた評価をすることが重要であり、さらにモジュールでの運転圧力等の経済性を含めた総合的な観点に立つことも必要である。

関係する技術情報を STN の CA を用いて検索、収集し、本研究の資料とした。

また、ナリミドを生じた膜の解析方法について平膜試験装置等を用いた手法を検討しマニュアルを作成した。

なお、今回は膜の長期安定性、耐久性を確認することは実験装置、研究期間等の制約から困難であった。

## 6. 今後の課題

今回の研究では 2 種類のナリミド膜が平膜実験での性能から、ハイリット法に有力であることが判明した。次のステップとしてはモジュール規模での各種性能評価を行い、より確実な適性を把握することが必要である。さらに、膜の耐久性に関しても長期耐久性のほかに耐薬品性（滅菌剤、洗浄剤等）も実用上は確認する必要がある。



## 引用文献

- (1) IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report No.11 1990
- (2) M. A. K. Al Sofi, A. M. Hassan and E. E. F. El-Sayed Optimum Integrated Power/MSF/SWRO Plant, paper for presentation at NWSIA 1992 Conference, New Port Beach, CA, August, 1992.
- (3) Mohammad A. K. Al Sofi, "Integration production of power and water" Desalination, 76 (1989) 89-105.
- (4) J. S. Al Mutaz et. al, "Optimum design for a hybrid desalting plant" Desalination, 76 (1989) 177-189.
- (5) N. M. Wade, "RO design optimisation" Desalination, 64 (1987) 3-16.
- (6) L. Awerbuch, "Hybrid Desalting System" Desalination, 76(1989)189-197.
- (7) J. Kamal, W. Schnieder and G. F. Tusel, "Process arrangements for hybrid seawater" Desalination, 76(1989)323-335/
- (8) I. S. Al-Mutaz, "Optimum Design a Hybrid Desalting Plant", Desalination 76, 177-187
- (9) 1990 Annual Book of ASTM Standards 11.02 , D4516-85(1989)

## 第 4 章 文 獻 調 查 研 究



#### 4.1 M-2 数種類の材料の腐食傾向に関する研究



M S F 海水淡水化

文献調査研究、その1、M-2

数種類の材料の腐食傾向に関する研究

1992年7月

藤原和雄

国際協力事業団

S. Basu

Nadeem A. Siddiqui

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

## 目 次

1. 緒言-----	4. 1. 1
2. 調査方法-----	4. 1. 3
3. 調査結果-----	4. 1. 4
3.1 MSFプラント用金属材料-----	4. 1. 4
3.1.1 金属材料の種類と化学組成およびコスト-----	4. 1. 4
3.1.2 金属材料の物理的性質-----	4. 1. 4
3.1.3 金属材料の機械的性質-----	4. 1. 4
3.1.4 金属材料の海水、ブラインに対する耐食性-----	4. 1. 18
3.2 非金属材料-----	4. 1. 104
3.2.1 概況-----	4. 1. 104
3.2.2 コンクリート-----	4. 1. 107
3.2.3 FRP-----	4. 1. 109
3.2.4 樹脂コーティング、ゴムライニング-----	4. 1. 111
3.3 今後の研究への提言-----	4. 1. 116
3.3.1 金属材料に関する提言-----	4. 1. 116
3.3.2 非金属材料に関する提言-----	4. 1. 117
引用文献-----	4. 1. 118

## 表 目 次

表 3.1.1	伝熱管用銅合金の化学組成. -----	4.1.5
表 3.1.2	伝熱管用チタンの化学組成. -----	4.1.5
表 3.1.3	伝熱管用ステンレス鋼の化学組成. -----	4.1.6
表 3.1.4	伝熱管用アルミニウム合金の化学組成. -----	4.1.7
表 3.1.5	構造材料用銅合金の化学組成. -----	4.1.7
表 3.1.6	構造材料用ニッケル合金及びニッケル-クロム-鉄合金 の化学組成. -----	4.1.8
表 3.1.7	構造材料用のその他の金属の化学組成. -----	4.1.8
表 3.1.8	伝熱管用銅合金の価格. -----	4.1.9
表 3.1.9	伝熱管用チタンの価格. -----	4.1.9
表 3.1.10	伝熱管用ステンレス鋼の価格. -----	4.1.10
表 3.1.11	伝熱管用アルミニウム合金の価格. -----	4.1.10
表 3.1.12	構造材料用銅合金の価格. -----	4.1.11
表 3.1.13	構造材料用ニッケル合金及びニッケル-クロム-鉄合金 の価格-----	4.1.11
表 3.1.14	構造材料用のその他の金属の価格. -----	4.1.11
表 3.1.15	伝熱管用銅合金の物理的性質. -----	4.1.12
表 3.1.16	伝熱管用チタンの物理的性質. -----	4.1.12
表 3.1.17	伝熱管用ステンレス鋼の物理的性質. -----	4.1.13
表 3.1.18	伝熱管用アルミニウム合金の物理的性質. -----	4.1.13
表 3.1.19	伝熱管用銅合金の機械的性質. -----	4.1.14
表 3.1.20	伝熱管用チタンの機械的性質. -----	4.1.14
表 3.1.21	伝熱管用ステンレス鋼の機械的性質. -----	4.1.15
表 3.1.22	伝熱管用アルミニウム合金の機械的性質. -----	4.1.15
表 3.1.23	構造材料用銅合金の機械的性質. -----	4.1.16



表 3.1.24	構造材料用ニッケル合金及びニッケル-クロム-鉄合金 の機械的性質.-----	4.1.16
表 3.1.25	構造材料用のその他の金属の機械的性質.-----	4.1.16
表 3.1.26	Accepted Maximum Tubular Design Velocities for Some Copper Alloys.-----	4.1.23
表 3.1.27	Velocity guidelines for copper alloys in seawater.-	4.1.24
表 3.1.28	Velocity guidelines for copper alloys in pumps and propellers-seawater.-----	4.1.24
表 3.1.29	Failure Rates of Tubing in Rejection & Recovery.---	4.1.25
表 3.1.30	Failure Rates with Acid and Additive Anti-scalants. Heat Recovery Section.-----	4.1.25
表 3.1.31	Corrosion rate of cupronickel 90:10 and aluminum- brass probes.-----	4.1.26
表 3.1.32	Corrosion rates(mm/y) determined by weight loss measurements on inlet ends of tubes.-----	4.1.33
表 3.1.33	Tube sheet corrosion rates(mm/y) with and without cathodic protetion in sulfide-polluted seawater.---	4.1.34
表 3.1.34	Corrosion in 500ppm/1400ppm NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> Solution.---	4.1.33
表 3.1.35	Ammoniacal stress corrosion resistance of brasses, aluminum bronzes, and copper-nickel alloys.-----	4.1.38
表 3.1.36	Corrosion fatigue strength of propeller alloys in seawater.-----	4.1.38
表 3.1.37	Design flow rate.-----	4.1.42
表 3.1.38	Comparison of corrosion resistance of various condenser tube materials.-----	4.1.42
表 3.1.39	Hydrogen absorption of titanium under the condi- tion of deaerated flowing sea water at 120°C.-----	4.1.59

表 3.1.40	Corrosion rate of copper alloy and hydrogen absorption of commercially pure titanium in copper alloy/commercially pure titanium couples with or without sacrificial anode(Deaerated 6% NaCl solu- tion (pH 8), 100°C, 40 days' test). -----	4.1.62
表 3.1.41	すきま腐食試験結果. -----	4.1.63
表 3.1.42	各種環境中での耐隙間腐食性 (NaCl 4.3M/L 空気飽和) -	4.1.64
表 3.1.43	耐隙間腐食性チタン合金の耐酸性, mm/y (沸騰 20h) .--	4.1.65
表 3.1.44	A comparison of the percentage distribution of tube alloys as obtained from the surveys conducted in AIS in 1968, 1971, 1980. -----	4.1.67
表 3.1.45	Evaluation of aluminum alloys by pitting corrosion. -----	4.1.68
表 3.1.46	Corrosion rate and maximum penetration depth of aluminum alloy in loop test(1,000hr). -----	4.1.70
表 3.1.47	Roughness of aluminum alloys in field test(2,000hr)-	4.1.70
表 3.1.48	Corrosion rate, maximum penetration depth on aluminum alloys in Japan Light Metal Association test plant (5,008hr). -----	4.1.72
表 3.1.49	Evaluation of Tubes from the Heat Reject Exchanger E-21. -----	4.1.73
表 3.1.50	Evaluation of Tubes from Heat Recovery Exchanger E-22 1st Pass 125F. -----	4.1.74
表 3.1.51	Evaluation of Tubes from Heat Recovery Exchanger E-22. -----	4.1.75
表 3.1.52	Nominal Composition of the Modified Experimental Alloys(weight percent). -----	4.1.77

表 3.1.53	Corrosion Rates of Modified Aluminium Alloys Under Dynamic Conditions.-----	4.1.77
表 3.1.54	Potentiostatic Measurements.-----	4.1.79
表 3.1.55	10% Ferric Chloride Rubber Band Test(ASTM G48), 72 Hours, Room Temperature.-----	4.1.79
表 3.1.56	スーパーオーステナイトステンレス鋼の化学組成 (市販 鋼種の一例) (%) .-----	4.1.83
表 3.1.57	6 Mo Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Grades.-----	4.1.83
表 3.1.58	6 Mo Austenitic Meet a Variely of ASTM Specifications and ASME Codes.-----	4.1.84
表 3.1.59	Critical pitting and crevice corrosion temperatures for different stainless steels and nickel base alloy in 10% FeCl <sub>3</sub> acc.to Garner.-----	4.1.84
表 3.1.60	Crevice corrosion tests in natural seawater.-----	4.1.88
表 3.1.61	Crevice corrosion test results for stainless steels after 10 months exposure in a Middle East MSF desalination plant.-----	4.1.88
表 3.1.62	大西洋での浸漬試験結果 (すき間付き腐食試験片) .-----	4.1.90
表 3.1.63	Depassivation pH.-----	4.1.91
表 3.1.64	Chloride Stress Corrosion Cracking Resistance of the 6 Mo Austenitics and Common Stainless Steels.--	4.1.91
表 3.1.65	20%NaCl+1%Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O中での応力腐食割れ試験結果 (2mmt, U曲げ方式) .-----	4.1.92
表 3.1.66	50%CaCl <sub>2</sub> 水溶液, 100°C中での応力腐食割れ試験結果 (応力=2/3×耐力, 直接荷重方式) .-----	4.1.92
表 3.1.67	Summary of crevice corrosion test evaluations.-----	4.1.93
表 3.1.68	Results of crevice corrosion tests.-----	4.1.93

表 3.1.69	耐海水性ステンレスの化学成分 (wt %) .-----	4.1.96
表 3.1.70	スーパーフェライトステンレス鋼の化学組成 (市販鋼種 の一例) (%) .-----	4.1.96
表 3.1.71	3.5%NaCl中での孔食電位 (mV vs. SCE) .-----	4.1.98
表 3.1.72	29Cr-2Mo鋼の沸騰42%MgCl <sub>2</sub> および 20%NaCl+1%Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O溶液中での応力腐食試験結果 (U曲げテスト) .-----	4.1.98
表 3.1.73	管, 管板, シール溶接材料の化学組成.-----	4.1.99
表 3.1.74	シール溶接付け模擬管板試験片の海水浸漬試験結果.-----	4.1.100

## 目 次

☒ 3.1.1	Corrosion rates for copper alloys for up to 800-day seawater exposures.-----	4.1.19
☒ 3.1.2	Effect of temperature after 90 days exposure to 200 ppb oxygen.-----	4.1.19
☒ 3.1.3	Corrosion rates for Alloy C70600 for long-term seawater exposures.-----	4.1.20
☒ 3.1.4	Effect of oxygen concentration on the corrosion of four copper alloys (CDA numbers shown) in the CDA sideunit for 90 days at 220 F. (TDS=35,000 ppm)-----	4.1.20
☒ 3.1.5	Influence of Oxygen content and fluid flow speed about several Cu alloys. Temperature is 108°C; Test endurance is more than 14 days. pH is 7; CO <sub>2</sub> content <3 mg/l (n.H. Westphal)-----	4.1.21
☒ 3.1.6	Weight loss and depth of attack on copper alloys in BNRMRA jet impingement tests.-----	4.1.21
☒ 3.1.7	Velocity limitations for copper alloys in seawater.--	4.1.22
☒ 3.1.8	Variation in corrosion rate for copper alloys from 5 to 30 months in the heat recovery section of an experimental desalination plant.-----	4.1.28
☒ 3.1.9	Variation in corrosion rate for copper alloys from 5 to 30 months in the brine heater section of an experimental desalination plant.-----	4.1.28
☒ 3.1.10	Effect of brine concentration on copper alloy corrosion rate.-----	4.1.29

- ☒ 3.1.11 Comparison of corrosion rate of aluminum brass with that of 90/10 cupronickel in deaerated brine, based on the data obtained from 11 sources.----- 4.1.30
- ☒ 3.1.12 Comparison of corrosion rate of aluminum brass tubes with that of 70/30 cupronickel tubes, used in polluted sea water containing hydrogen sulfide, in service.----- 4.1.30
- ☒ 3.1.13 Influence of sulfide and oxygen on the corrosion current in a copper-nickel alloy exposed to flowing seawater. ----- 4.1.31
- ☒ 3.1.14 Corrosion rate versus time for 90/10 copper nickel after one week in polluted seawater, followed by clean flowing seawater.----- 4.1.31
- ☒ 3.1.15 Effects of velocity and chlorination on corrosion of 70/30 Cu-Ni piping in seawater service. (187 days test at average seawater temperature of 24°C)----- 4.1.36
- ☒ 3.1.16 Effect of applied tensile stress and steam temperature on stress corrosion cracking of aluminum brass, as compared with 90/10 cupronickel. ----- 4.1.39
- ☒ 3.1.17 Effect of an ammonia content on stress corrosion cracking of aluminum brass tube in water at elevated temperature. Hoop stress:25.0 kg/mm<sup>2</sup>, Test duration: 300h.----- 4.1.40
- ☒ 3.1.18 Schematic presentation of failure in an Al-brass tube. Drawing not to scale. ----- 4.1.40
- ☒ 3.1.19 Corrosion rate comparisons in initially aerated and nonaerated quiescent seawater. ----- 4.1.43
- ☒ 3.1.20 Maximum Corrosion Depth.----- 4.1.43

図 3.1.21	Material abresion by fine sand in seawater. Velocity 1.8m/sec. -----	4.1.44
図 3.1.22	Variation of pH of the crevice solution. -----	4.1.44
図 3.1.23	Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of c.p. Ti tube. -----	4.1.45
図 3.1.24	Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of Ti-0.15Pd alloy tube. -----	4.1.47
図 3.1.25	[NaCl] concentration dependency and temperature dependency of $E_{R, CREV}$ of Ti-Gr. 1 in the chloride environment. -----	4.1.47
図 3.1.26	塩化物環境中でのTi-Gr. 1の可使用領域図. -----	4.1.48
図 3.1.27	Critical conditions for crevice corrosion occurrence in commercially pure titanium in deaerated 6% NaCl solution. -----	4.1.48
図 3.1.28	Grade 12 チタンの温度、NaCl濃度に関する腐食マップ-----	4.1.49
図 3.1.29	チタン及びTi-0.15Pd合金がすきま腐食を起こす限界温度 とCl <sup>-</sup> 濃度（チタン/チタンすきま, pH7, NaCl溶液, 240h 浸せき）. -----	4.1.49
図 3.1.30	各種チタン材料のすきま腐食発生限界. -----	4.1.50
図 3.1.31	チタンすきま腐食発生に及ぼす大気酸化処理の影響（沸騰 6%NaCl溶液）. -----	4.1.51
図 3.1.32	70℃の10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中におけるPd070/Ti0230-Tiおよび無 処理チタンの分極曲線。（酸化焼成条件:500℃×30min）---	4.1.52
図 3.1.33	Relationship between hydrogen absorption rate and temperature in MITI's test plants. -----	4.1.54
図 3.1.34	Effect of temperature on the hydrogen absorption of c.p. titanium tube without coupling (1M Fe(OH) <sub>2</sub> , 3,000 hr) -----	4.1.54

- 図 3.1.35 Hydrogen absorption of Ti-0.15Pd alloy tube (1M  
 Fe(OH)<sub>2</sub>, 120°C) ----- 4.1.55
- 図 3.1.36 Effect of temperature on hydrogen absorption by  
 titanium coupled with dissimilar metals. ----- 4.1.55
- 図 3.1.37 Effect of Cu alloys/Ti area ratio of titanium-copper  
 alloys couple on corrosion rate of copper alloys after  
 immersion in artificial seawater for one month. ----- 4.1.56
- 図 3.1.38 Relationship between galvanic corrosion rate of  
 navel brass coupled with titanium (area ratio 1/10)  
 and the applied potential in sea water. ----- 4.1.57
- 図 3.1.39 Relationship between hydrogen absorption of titanium  
 (thickness:0.5mm)and the applied potential in sea  
 water (test time is: 3 months at 25°C and 2 months  
 at 100°C.) ----- 4.1.58
- 図 3.1.40 銅合金/チタンカップル材の適正防食電位領域。(脱気  
 6%NaCl, pH6, 30日試験) . ----- 4.1.61
- 図 3.1.41 塩酸水溶液中における各種耐食材料の全面腐食試験結果.-- 4.1.62
- 図 3.1.42 耐塩酸性に及ぼすPb添加量の影響(沸騰, 20h) . ----- 4.1.63
- 図 3.1.43 Ti-0.05Pb及びTi-0.05Pb-0.3Coの耐隙間腐食性(NaCl 4.3M/L  
 空気飽和) . ----- 4.1.65
- 図 3.1.44 Comparison of max. pit depth of 3,000 series with  
 that of 5,000 series in desalting environments, based  
 on the data obtained from 5 sources. ----- 4.1.67
- 図 3.1.45 Effect of pH and oxygen content of sea water on  
 pitting of aluminium alloy tubes from Freeport plant  
 environmental side unit. ----- 4.1.69
- 図 3.1.46 Corrosion rates of 6063 alloy versus corrosion  
 potential at pH 7 to 8. ----- 4.1.69



☒ 3.1.47	Effect of corrosion condition on the corrosion rate and penetration of aluminum alloys in loop test (1,000 hr) -----	4.1.72
☒ 3.1.48	Variation of the maximum penetration of aluminum alloys in Japan Light Metal Association aluminum test plant. -----	4.1.73
☒ 3.1.49	Variation of corrosion rate of aluminium alloys-0 with time in Arabian Gulf water. -----	4.1.77
☒ 3.1.50	Variation of corrosion rate of cold rolled aluminium alloy 2778 with velocity of treated deaerated North Sea water. -----	4.1.78
☒ 3.1.51	Variation of pitting depth of modified aluminium alloys-H with time. -----	4.1.78
☒ 3.1.52	10% FeCl <sub>3</sub> 溶液中における臨界孔食発生温度に及ぼすP1の効果 (Cr, Mo, Nの影響). -----	4.1.81
☒ 3.1.53	各種ステンレス鋼および高合金の孔食電位 (人工海水: ASTM-D-1141), (脱気: 80°C, 20mV/min). -----	4.1.82
☒ 3.1.54	スーパーステンレス鋼AVESTA254SMO (18Ni-20Cr-6.2Mo-0.2N-0.7Cu) の3.56%NaCl中での孔食電位 (E <sub>c</sub> ) と再不働態化電位 (E <sub>p</sub> ) の温度依存性. 掃引速度20mV/分, 5mA/cm <sup>2</sup> -----	4.1.85
☒ 3.1.55	スーパーステンレス鋼NAS254Nの3.5%NaCl中での孔食電位の温度依存性. -----	4.1.86
☒ 3.1.56	スーパーステンレス鋼の耐孔食性の温度依存性 (10%FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+1/16N HCl, 24時間). -----	4.1.87
☒ 3.1.57	海水浸漬試験による最大すきま腐食深さと塩化第二鉄試験 (JIS G 0578) との相関 -----	4.1.94
☒ 3.1.58	耐孔食性に及ぼすCr, Mo, N量の影響 -----	4.1.94

- 図 3.1.59 スーパーフェライトステンレス鋼(26Cr-4Mo, 30Cr-2Mo, 26Cr-1Mo)の10%FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液中での孔食試験結果(485時間試験) . ----- 4.1.97
- 図 3.1.60 適正防食電位域(29-4-2管/ネーバル黄銅板) ----- 4.1.101
- 図 3.1.61 Polarisation curves for low-oxygen seawater at 16-18°C. ----- 4.1.102
- 図 3.1.62 Scatter gands in vreakdown potentials for seawater at 60°C. ----- 4.1.102



## 1. 緒 言

多段フラッシュ蒸発法海水淡水化プロセス(MSF)は、海水を蒸発させ発生した水蒸気を冷却・凝縮させるものであるので、それに使用する材料—特に大型の熱交換器の伝熱管材料は、高温の海水に耐えるものでなければならない。また、熱交換器の管束のコストは、MSF海水淡水化プラント建設費の30%~50%を占めるほど大きい。

そのため、MSF海水淡水化プラント用の耐食材料については、伝熱管を中心に従来多くの材料の比較・評価が実験室テスト、フィールドテスト、実機ベース等で行われてきている。そして、その結果もかなり蓄積・公表され、既存耐食材料に関する評価は固まりつつある。

最近、稼働を開始した世界の主要MSF海水淡水化プラントの熱交換器材料は、別表の通りであり、キュプロニッケル、チタンなどの高級材料が多用されている。わが国では、90/10キュプロニッケルと耐食性が同等と見なされているアルミニウム黄銅も使用されている。高級材料を使用することによって全面腐食は問題にならなくなったが、逆に高級材料なるがゆえの腐食事故が目立つようになった。その主なものは、孔食などの局部腐食と伝熱管を固定する管板とのガルバニ腐食で、ある意味では全面腐食による事故よりも被害が大きい。

一方、前述した伝熱管が果たす機能の重要性や建設コストに占めるウェイトの大きさから、既存材料の機能向上・コストダウンのための研究開発や新材料のための研究開発が継続されてきているのも事実である。

このような状況をふまえ、伝熱管材料を中心にどのような材料がどのような条件・理由でMSF海水淡水化プラント用耐食材料として評価できるのか、また、現在どのような耐食材料が研究開発されその可能性はどうかについて洗い出し、今後の方向を見極めると同時に防食技術の現状、特に上記のガルバニ腐食等局部腐食に対して実用面でどのような対策を講ずるべきか調査する必要がある。したがって、

Structure Materials of each Heat Exchangers for Major Seawater Desalination Plants (Distillation Process) in the Middle East Regions

Name of Country		Saudi - A r a b i a				K w a i t
Name of Plants	A J - I	A J - II	M Y	M T - I		K W - II, - III
Capacity(m <sup>2</sup> /D #5) X Number of Plants	22,900 X 6	28,400 X 40 23,500	22,000 X 5	26,750 X 10 22,300	Chemicals Dosing	32,731 X 10 27,276
Sealing Prevention Methods	Chemicals Dosing	Chemicals Dosing	pH Control #6)	Chemicals Dosing	Chemicals Dosing	Chemicals Dosing
Max. Temperature #5)	90.56	112.8 90.1	121.0	104.7 90.0		110.0 90.0
Heat Rejection Section	Heat Transfer Tube	Ti (B338-Gr2)	Ti (B338-Gr2)	66/30 Cu-Ni (Cu 108)		66/30 Cu-Ni (CN 108)
	Tube Plate	Al Bronze (C6161 P-0)	Ni-Al Bronze (C63000)	Ni-Al Bronze (C6301 P)		Naval Brass (C46400)
	Water Box	Al Bronze (C6161 P-0)	Ni-Al Bronze #2) (C65800)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	Epoxy Coating
Heat Recovery Section	Heat Transfer Tube	Ti (B338-Gr2)	90/10 Cu-Ni (C70600)	66/30 Cu-Ni (C7060 P)	90/10 Cu-Ni (C70600)	66/30 Cu-Ni (C7060 P)
	Tube Plate	Al Bronze (C6161 P-0)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	90/10 Cu-Ni (C70600)	Naval Brass (C46400)
	Water Box	Al Bronze (C6161 P-0)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	90/10 Cu-Ni #1) (C70600)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)
Brine Heater	Heat Transfer Tube	Ti (B338-Gr2)	66/30 Cu-Ni (CN 108)	66/30 Cu-Ni (CN 108)	66/30 Cu-Ni (CN 108)	66/30 Cu-Ni (CN 108)
	Tube Plate	Al Bronze (C6161 P-0)	70/30 Cu-Ni #1) (C7150 P)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)	70/30 Cu-Ni (C7150 P)	Naval Brass (C4621 P)
	Water Box	Al Bronze (C6161 P-0)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)	90/10 Cu-Ni #1) (C7060 P)

Notes #1) : Clad  
 #2) : Casting  
 #3) : ( ) indicates the symbols established by JIS,ASTM and BS.  
 #4) : (C68700)  
 #5) : Each Capacity Correspond to maximum temperature presented next column.  
 #6) : Have been changed to additives now on.

本研究では、これまで発表された文献を調査し、それらの結果に基づいてSWCCが今後、行う必要のある研究開発課題を検討・提言する。

## 2. 調査方法

文献調査するデータベースとしては、現在、日本ではJOISが、また米国ではDIALOGが著名で、本調査のためにも最も適している。

したがって、これらデータベースに蓄積されている膨大な情報(JOIS約700万件、DIALOG 1000万件以上)の中から上記目的に沿った文献を種々のキーワードおよびそれらの組み合わせによって検索する。同時にこれらには入力されていないが、各材料メーカーから発行されるPR資料にも有効なデータが発見されることがあるので、これらにも注目することとする。

### 3. 調査結果

#### 3. 1 MSFプラント用金属材料

この報告書の耐食性に関するデータは、主として JICST による 1976 年から現在に至る 15 年間の検索文献を対象にしたものであるが、取捨選択の結果、結局 1981 年以降現在までの約 10 年間の文献が大部分 ( 73% ) を占めることになった。

この報告書では、各種腐食現象の特質、各種材料の基本的特性などの基礎的解説をほとんど含んでいないが、それらは本来教科書、便覧などにまかせるべきものである。なお、海水中でのこれら諸特性に関する最近の総説としては F.P. Ijesseling の優れた review がある。その主題は、次に示すように腐食試験法であるが、その後半に希望する解説が簡潔に記されている。

「F.P. Ijesseling: GENERAL GUIDELINE FOR CORROSION TESTING OF MATERIALS FOR MARINE APPLICATION, Br. Corros. J., 24, No. 1 (1989), 55 ~ 78. 」

(この報告書は、具体的なデータをなるべく多く蒐集することを目的としたので、図表が中心となっている。これら図表は原文からのコピーであり、原文図表の材料記号は小さい上にスペースがあまりないので、修正せずにそのまま表示した。従って材料記号に統一を欠くだけでなく、かなり分かりにくいものもある。そこでこれらの不明瞭な材料記号とその説明の一覧表を作成し、本文末尾に添付する。ただし、原文にも説明のない、会社固有の材料記号や試作材料番号などは、詳細不明のまま残されるが、本文内容の理解には全く支障はない。)

##### 3. 1. 1 金属材料の種類と化学組成およびコスト

金属材料の種類と化学組成およびコストを表 3.1.1 ~ 3.1.14 に示す。

##### 3. 1. 2 金属材料の物理的性質

金属材料の物理的性質を表 3.1.15 ~ 3.1.18 に示す。

##### 3. 1. 3 金属材料の機械的性質

金属材料の機械的性質を表 3.1.19 ~ 3.1.25 に示す。

化学組成 (伝熱管及び構造材料)

1. Heat Transfer Tube Materials  
(1) Copper Alloy Tubes (表 3.1.1.1)

JIS Code	Grade	Chemical Composition										Remarks
		Cu	Al	As	Ni	Fe	Pb	Zn	Others			
C6872T	Al-Brass	76.0-79.0	1.8-2.5	0.02-0.06	-	≤0.05	≤0.05	Balance	-			
C7060T	90/10Cupro-Nickel	-	-	-	9.0-11.0	1.0-1.8	≤0.05	≤0.50	Mn 0.20-1.0			Cu+Ni+Fe+Mn ≥99.5
C7150T	70/30Cupro-Nickel	-	-	-	29.0-33.0	0.4-1.0	≤0.05	≤0.50	Mn 0.20-1.0			Cu+Ni+Fe+Mn ≥99.5
*C7164T	Yorkoron	-	-	-	29.0-32.0	1.7-2.3	≤0.05	≤0.50	Mn 1.5-2.5			Cu+Ni+Fe+Mn ≥99.5 *equivalent to Yorkoron.

(2) Titanium Tubes (表 3.1.2)

JIS Code	Grade	H	O	N	Fe	Pd	Others	Remarks
JIS Class 1	Pure Titanium	≤0.015	≤0.20	≤0.05	≤0.25	-	Ti	
JIS Class 12	Ti-0.15Pd	≤0.015	≤0.20	≤0.05	≤0.25	0.12-0.25	Ti	



(3)Stainless Steel Tubes (表 3.1.1.3)

JIS code	Grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Others	Remarks
SUS304	19Cr-9Ni	≤0.08	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	8.00-10.00	18.00-20.00	-	-	-	-	
SUS304L	LC 19Cr-11Ni	≤0.030	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	9.00-13.00	18.00-20.00	-	-	-	-	
SUS316	17Cr-12Ni-2.5Mo	≤0.08	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	11.0-14.0	16.0-18.00	2.00-3.00	-	-	-	
SUS316L	LC 17Cr-14Ni-2.5Mo	≤0.030	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	12.0-16.0	16.0-18.00	2.00-3.00	-	-	-	
SUS317	19Cr-13Ni-3.5Mo	≤0.080	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	11.0-15.0	18.0-20.0	3.00-4.00	-	-	-	
SUS3297H	25Cr-7Ni-3.5Mo-0.50C-0.16N	≤0.030	≤0.50	≤1.50	≤0.030	≤0.010	6.5-7.5	23.5-25.5	3.00-4.00	0.40-0.60	0.14-0.18	-	
*KES925H1	AVESTA 254SMO	≤0.050	≤1.00	3.00-4.00	≤0.035	≤0.010	22.0-24.0	20.0-21.0	5.00-6.00	1.00-2.00	0.15-0.25	-	

\*Kobe Steel Ltd' Code, equivalent to AVESTA 254SHD.

4) Aluminum Alloy Tubes. ( 表 3.1.4 )

JIS Code	Grade	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Others		Al	Remarks
										Each	Total		
A3004		≤0.30	≤0.7	≤0.25	1.0~1.5	0.8~1.3	-	≤0.25	-	≤0.05	≤0.15	Balance	
A5052		≤0.25	≤0.40	≤0.10	≤0.10	2.2~2.8	0.15~0.35	≤0.10	-	≤0.05	≤0.15	Balance	
A6061		0.40~0.8	≤0.7	0.15~0.40	≤0.15	0.8~1.2	0.04~0.35	≤0.25	≤0.15	≤0.05	≤0.15	Balance	
A6063		0.20~0.6	≤0.35	≤0.10	≤0.10	0.45~0.9	≤0.10	≤0.10	≤0.10	≤0.05	≤0.15	Balance	

2. Structural Materials  
(1) Copper Alloy Plates ( 表 3.1.5 )

JIS Code	Grade	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Al	Mn	P	Others	Remarks
C6140P-F	Aluminum Bronze	88.0-92.5	≤0.01	1.5-3.5	-	≤0.20	6.0-8.0	≤1.0	≤0.015	-	Cu+Pb+Fe+Zn+Mn+Al+P ≥99.5
C4621P-F	Naval Brass	61.0-64.0	≤0.20	≤0.10	0.7-1.5	Balance	-	-	-	-	

(2) Nickel Alloy and Nickel-Chromium-Iron Alloy Plates ( 表 3.1.1.6 )

JIS Code	Grade	C	Mn	Fe	Cr	Mo	Cu	Si	Ni	Others	Remarks
*N-H	Monel 400	≤0.3	≤2.0	≤2.5	-	-	Balance	≤0.5	63.0-70.0	S ≤ 0.024	
	Hastelloy C-276	-	-	**5.0	**16	**16	-	-	Balance	-	
**NA-20Nb	Carpenter20Nb3	≤0.07	-	Balance	**20.0	**2.5	**3.5	-	**35.0	Co+Ta=C×8 ~1.0	

\* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Monel 400 .  
 \*\*mean value.

\*\*\* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Carpenter20Nb3 .

(3) Others ( 表 3.1.1.7 )

JIS Code	Grade	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	P	S	Fe	Remarks
SK 400A	Rolled Steel Sheet	≤0.23	-	≥2.5xC	-	-	-	≤0.035	≤0.035	Balance	
* FCA-NiCr20 2	NiresistII(Iron Casting)	≤0.30	1.0-2.5	0.8-1.5	18.0-22.0	≤0.50	1.75-2.50	-	-	Balance	*Equivalent to NiresistII

価格 ( 伝熱管及び構造材料 )

- The followings are domestic prices in Japan in January, 1992. 125 Japanese yen is converted to 1US\$.
- Prices change by supply-demand relations or by volume of order. So, the following prices are only examples concerning the materials.

1. Heat Transfer Tube Materials  
(1) Copper Alloy Tubes ( 表 3.1.8 )

JIS Code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
C6872T	Al-Brass	5,920	
C7060T	90/10 Cupro-Nickel	8,160	
C7150T	70/30 Cupro-Nickel	10,960	
*C7164T	Yorkoron	11,200	

\*equivalent to Yorkoron.

(2) Titanium Tubes ( 表 3.1.9 )

JIS Code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
JIS Class 1	Pure Titanium	33,280	
JIS Class 12	Ti-0.15Pd	67,000	

(3)Stainless Steel Tubes ( 表 3.1.1.10 )

JIS Code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
SUS304	19Cr-9Ni	10,080	
SUS304L	LC 19Cr-11Ni	10,560	
SUS316	17Cr-12Ni-2.5Mo	11,360	
SUS316L	LC 17Cr-14Ni-2.5Mo	12,080	
SUS317	19Cr-13Ni-3.5Mo	13,120	
SUS329YM	25Cr-7Ni-3.5Mo-0.5Cu-0.16N	11,200	

(4)Aluminum Alloy Tubes ( 表 3.1.1.11 )

JIS Code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
A3004		6,640	
A5052		6,840	
A6061		6,880	
A6063		6,640	

2. Structural Materials

(1) Copper Alloy Plates (表 3.1.12)

JIS code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
C6140P-F	Aluminum Bronze	9,600	
C462IP-F	Naval Brass	6,200	

(2) Nickel Alloy and Nickel-Chromium-Iron Alloy Plates (表 3.1.13)

JIS code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
*M-M	Monel 400	20,000	* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Monel 400
	Hastelloy C-276	34,400	
*MA-20Nb	Carpenter20Nb3	14,800	* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Carpenter20Nb3.

(3) Others (表 3.1.14)

JIS code	Grade	Price (US\$/M.T)	Remarks
SM 400A	Rolled Steel Sheet	680	
* FCA-NiCr20 2	NiresistII (Iron Casting)	3,680 --10,120 (Casing) (Rotor)	

物理的性質 (伝熱管材料)

(1) Copper Alloy Tubes (表 3.1.15)

JIS Code	Grade	Density (g/cm <sup>3</sup> , Room-temp.)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6} (\text{cm}/\text{cm} \cdot \text{C})$ (20 - 300°C)	Heat conductivity (W/m·C) Room-temp.	Specific heat (J/kg·C) Room-temp.	Remarks
C687Z	Al-Brass	8.4	18.5	100	380	
C706OT	90/10 Cupro-Nickel	8.9	17.1	46	380	
C715OT	70/30 Cupro-Nickel	8.9	16.2	29	380	
*C7164T	Yorkoron 1	**	**	**	**	*Equivalent to Yorkoron. **Equivalent to C7150T.

(2) Titanium Tubes (表 3.1.16)

JIS Code	Grade	Density (g/cm <sup>3</sup> , Room-temp.)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6} (\text{cm}/\text{cm} \cdot \text{C})$ (0 - 100°C)	Heat conductivity (W/m·C) Room-temp.	Specific heat (J/kg·C) Room-temp.
JIS Class 1	Pure Titanium	4.51	8.4	17	540
JIS Class 12	Ti-0.15Pd	4.51	8.4	17	540

(3) Stainless Steel Tubes (表 3.1.17)

JIS Code	Grade	Density (g/cm <sup>3</sup> , Room-temp.)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}$ (cm/cm/°C) 100°C	Heat conductivity (W/m·°C) 100°C	Specific heat (J/kg·°C) Room-temp.	Remarks
SUS304	19Cr-9Ni	7.9	17.3	16.3	500	
SUS304L	LC 19Cr-11Ni	7.9	17.3	16.3	500	
SUS316	17Cr-12Ni-2.5Mo	8.0	16.0	16.3	500	
SUS316L	LC 17Cr-14Ni-2.5Mo	8.0	16.0	16.3	500	
SUS317	19Cr-13Ni-3.5Mo	8.0	16.0	16.3	500	
SUS329YH	25Cr-7Ni-3.5 Mo-0.5Cu-0.16N	7.8	13.1	15.5	490	
*A5625H1	AVESTA254SH0	8.1	15.3	13.8	-	*Kobe Steel Ltd' Code, equivalent to AVESTA 254SMO.

(4) Aluminum Alloy Tubes (表 3.1.18)

JIS Code	Grade	Density (g/cm <sup>3</sup> , Room-temp.)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}$ (cm/cm/°C) 20°C-100°C	Heat conductivity (W/m·°C) Room-temp.	Specific heat (J/kg·°C) Room-temp.
A3004-H34		(2.72)	23.2	162	893
A5052-H34		(2.68)	23.8	137	900
A6061-T4		(2.70)	23.6	151	896
A6063-T5		(2.69)	23.4	209	900



機械的性質 (伝熱管及び構造材料)

1. Heat Transfer Tube Materials

(1) Copper Alloy Tubes (表 3.1.19)

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)	Remarks
C6872T	Al-Brass	177-226	392-460	55-70	85-110	
C7060T	90/10Cu-pro-Nickel	118-196	314-373	40-55	70-90	
C7150T	70/30Cu-pro-Nickel	147-216	392-471	40-55	90-110	
*C7164T	Yorkoron	147-216	411-490	40-55	95-110	*Equivalent to Yorkoron.

(2) Titanium Tubes (表 3.1.20)

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)
JIS Class 1	Pure Titanium	216-441	340-510	≥23	-
JIS Class 12	Ti-0.15Pd	216-441	340-510	≥23	-

(3)Stainless Steel Tubes (表 3.1.21)

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)	Remarks
SUS304	19Cr-9Ni	235-335	530-640	55-65	75-85	
SUS304L	LC 19Cr-11Ni	205-305	500-600	52-62	71-81	
SUS316	17Cr-12Ni-2.5Mo	235-335	540-640	55-65	75-85	
SUS316L	LC 17Cr-14Ni-2.5Mo	205-305	500-600	53-63	70-80	
SUS317	19Cr-13Ni-3.5Mo	255-355	550-650	52-62	76-87	
SUS329YM	25Cr-7Ni-3.5Mo- 0.5Cu-0.16N	590-675	780-860	27-35	20-24	
*VES825H1	AVESTA254SVO	325-420	690-820	40-55	-	*Kobe Steel Ltd' Code, equivalent to AVESTA 254SVO.

(4)Aluminum Alloy Tubes (表 3.1.22)

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)
A3004P-H34		≥175	265-225	≥3	63
A5052TD-H34		≥175	≥235	≥12	68
A6061TD-T4		≥110	≥205	≥16	65
A6063-T5		≥145	≥185	≥12	60

2. Structural Materials

(1) Copper Alloy Plates ( 表 3. 1. 23 )

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)
C6140P-F	Aluminum Bronze	≥485	≥205	≥35	-
C4621P-F	Naval Brass	-	≥343	≥20	-

(2) Nickel Alloy and Nickel-Chromium-Iron Alloy Plates ( 表 3. 1. 24 )

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)	Remarks
* H-H	Monel 400	≥193	≥482	≥35	-	* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Monel400.
	Hastelloy C-276	*353	*795	*61	*90	*mean value.
*NA-20Nb	Carpenter20Nb3	≥207	≥517	≥30	-	* Mitsubishi Materials Corp.'s code, equivalent to Carpenter20Nb3.

(3) Others ( 表 3. 1. 25 )

JIS Code	Grade	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Hardness (HRB)	Remarks
SH 400A	Rollled Steel Sheet	≥245	400-510	≥18	-	
*FCA-NiCr20 2	Niresist II (Iron Casting)	-	167-206	2-3	120 - 215	*equivalent to Niresist II.

[Remarks]

. The values of above tables on chemical compositions, physical properties, and mechanical properties were quoted mainly from JIS code. In some cases, they were quoted from AGNES' s Dictionary of Metallurgy (1982), Metals Handbook (Japan Institute of Metals, 1986.), Kobe Steel Ltd. ' s catalogs and Mitsubishi Materials Corp. ' s catalogs.

. The market prices were heard from Kobe Steel Ltd., Nisshin Steel Co. Ltd. and Mitsubishi Materials Corp. at the end of January this year.

### 3. 1. 4 金属材料の海水、ブラインに対する耐食性

#### (1) 銅合金

##### a) 各種銅合金の一般的耐海水性

ここでは各種銅合金の一般的耐海水性を比較するデータを集めた。図 3.1.1 は 11 種に及ぶ銅合金を 800 日まで海水に暴露した結果で、殆ど全ての合金は、保護皮膜の成長によって腐食速度は時間とともに低下し、ある一定値に収斂する傾向がある。この試験条件で最も耐蝕性の良い材料は Cu-Ni 系合金であった。

図 3.1.2 は 200ppb の酸素存在下で温度の影響を調べたもの。

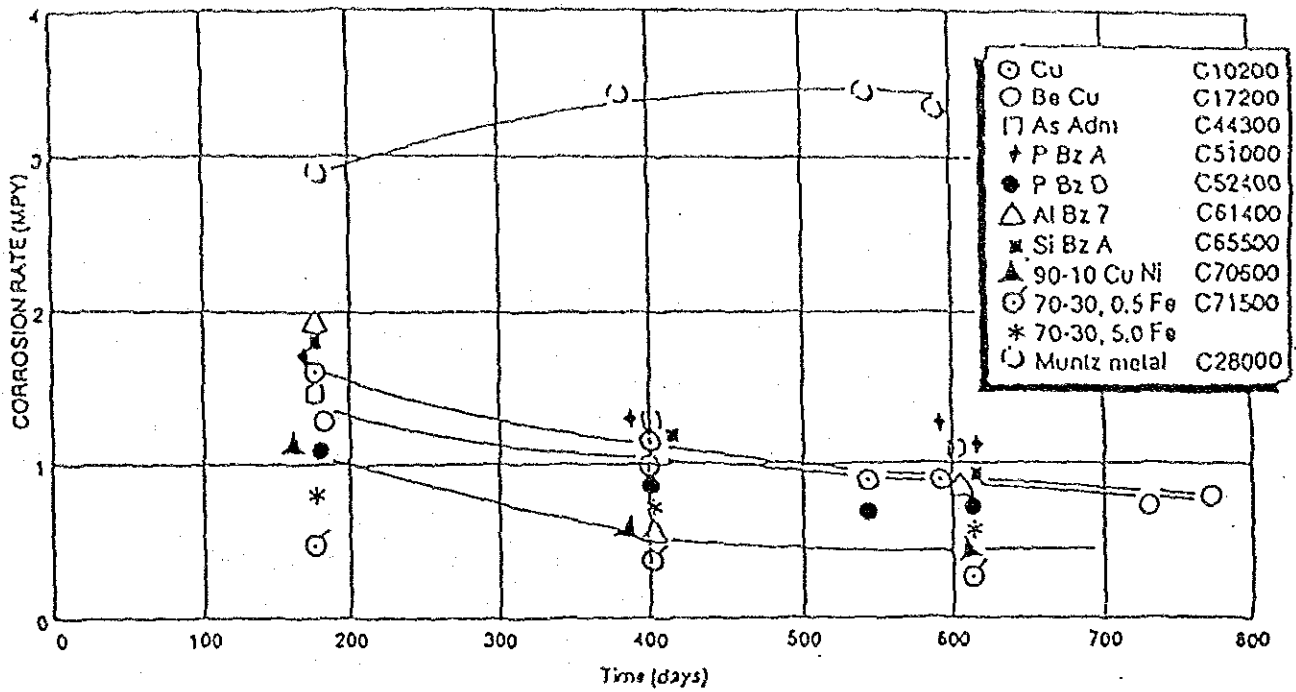
図 3.1.3 は海水の流動状態による C70600 の耐食性を 14 年間にわたって測定した結果。図 3.1.4 は海水に溶存する酸素濃度の影響を調べたもの。

図 3.1.5 は 5 から 100ppb までの 3 段階の酸素濃度で流速の影響を比較した結果で、酸素 5ppb 以下では Cu-Ni 系と Al-Brass が同一レベルにある。図

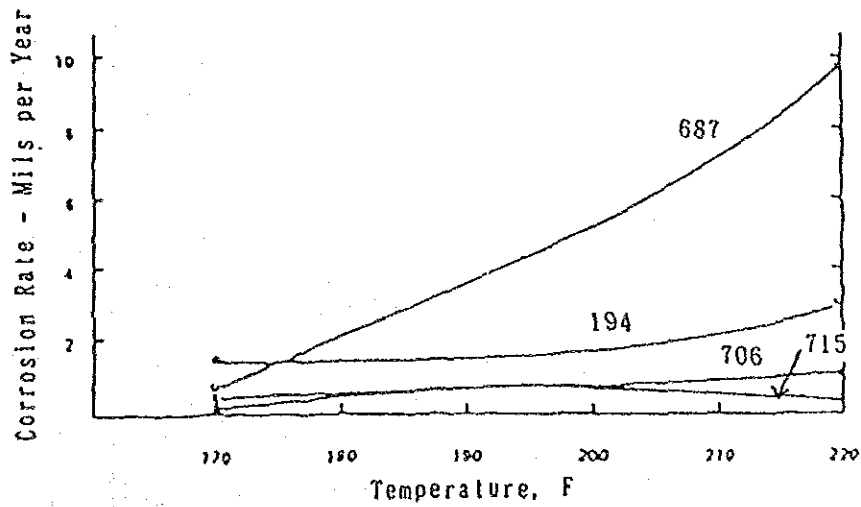
3.1.6 は各種 Cu-Ni 系合金について jet 式 impingement 試験を行った結果、図 3.1.7 は海水の流速に対する impingement による損傷の可能性を示すもので、両者を比べると Cu-Ni 系で 70/30 が必ずしも最良とは言えないようである。表 3.1.26 と表 3.1.27 は数種の銅合金管（一部はパイプ）に対する最大流速と最小流速（スライム沈殿の防止のため）を示すが、この種の性能では Cu/Ni 系の優位は明白である。表 3.1.28 は数種の銅合金をポンプのプロペラ等に用いた場合の周速ガイドラインを示している。

##### b) MSF プラントにおける腐食挙動

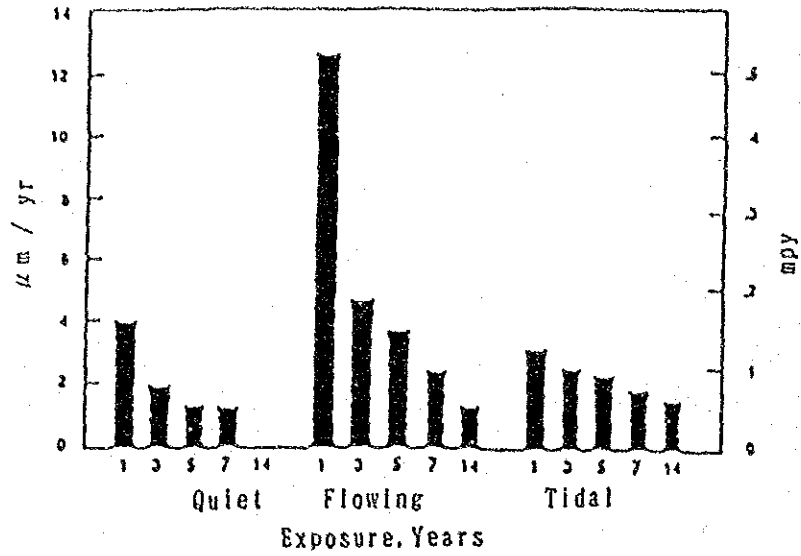
MSF プラント構成部品そのものの腐食速度を求めることは一般に困難であり、通常は各部に試片を置いて、電気化学的に腐食速度をモニターするか、運転中止時に重量減を測定するケースが大部分である。ただし伝熱管では failure rate（プラグした管の%）を求めて比較する場合も多い。表 3.1.29 は rejection 及び recovery における伝熱管の failure rate の一例を示し、表 3.1.30 では酸添加法と薬品添加法の腐食に対する影響を、recovery における伝熱管の failure rate で比べた。表 3.1.31 は試片により段別、brine pH 別に腐食速度を求めた例である。pH の影響は段により著しく相違して規則性はない。腐食速度の最も



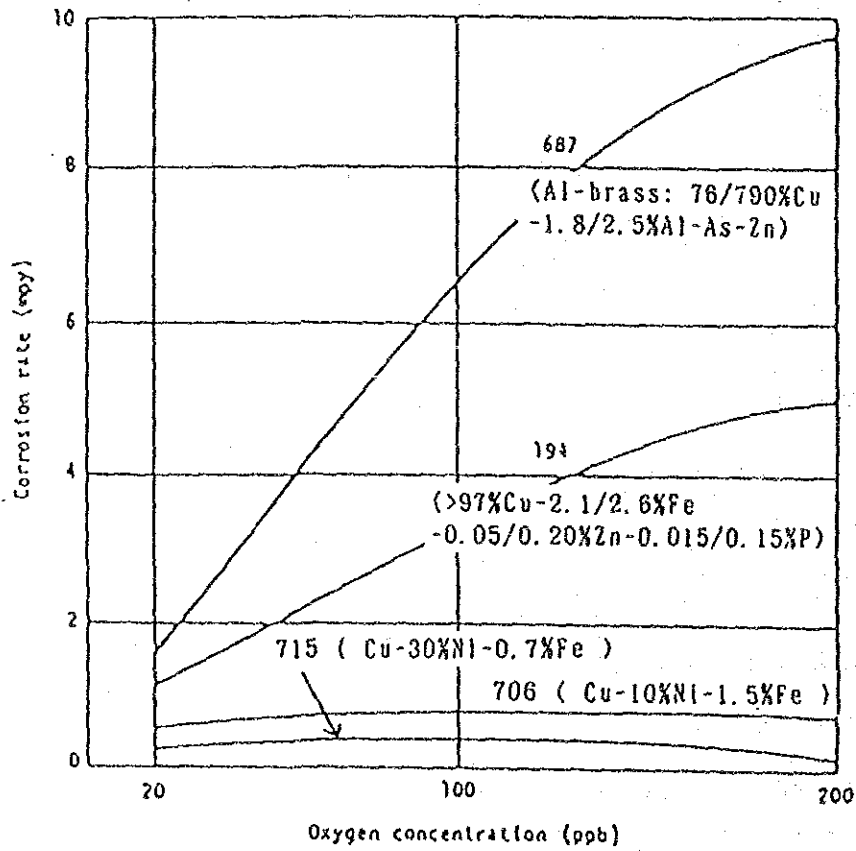
3.1.1 FIGURE 3—Corrosion rates for copper alloys for up to 800-day seawater exposures. <sup>1)</sup>



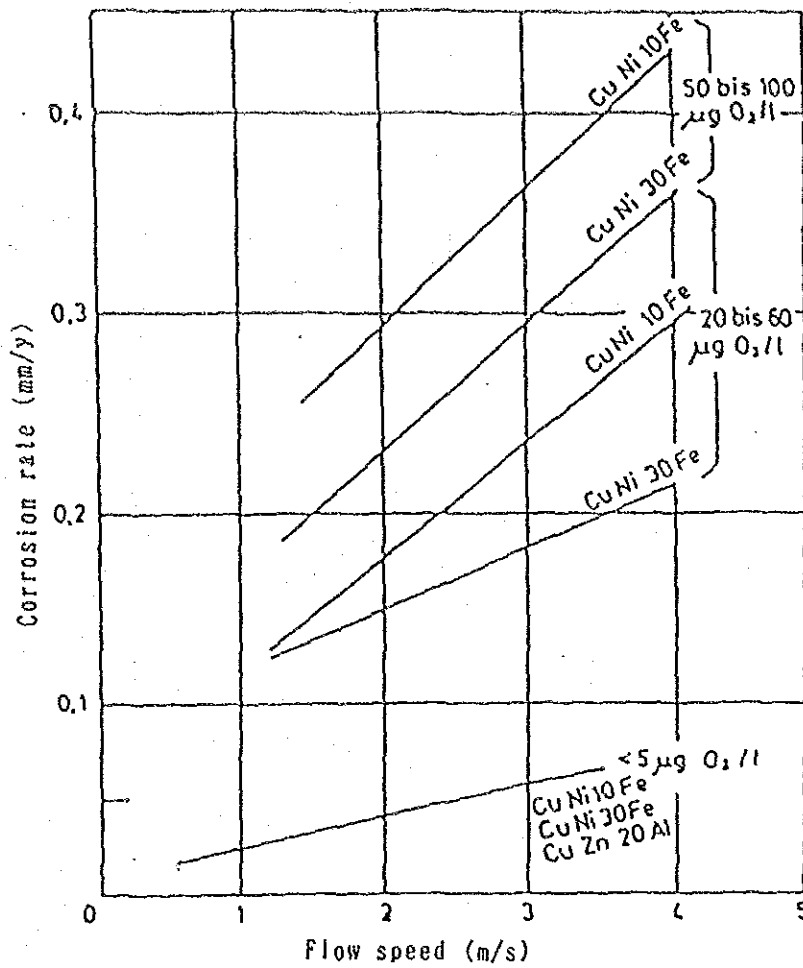
3.1.2 Effect of temperature after 90 days exposure to 200 ppb ( $\mu\text{o/l}$ ) oxygen. <sup>2)</sup>



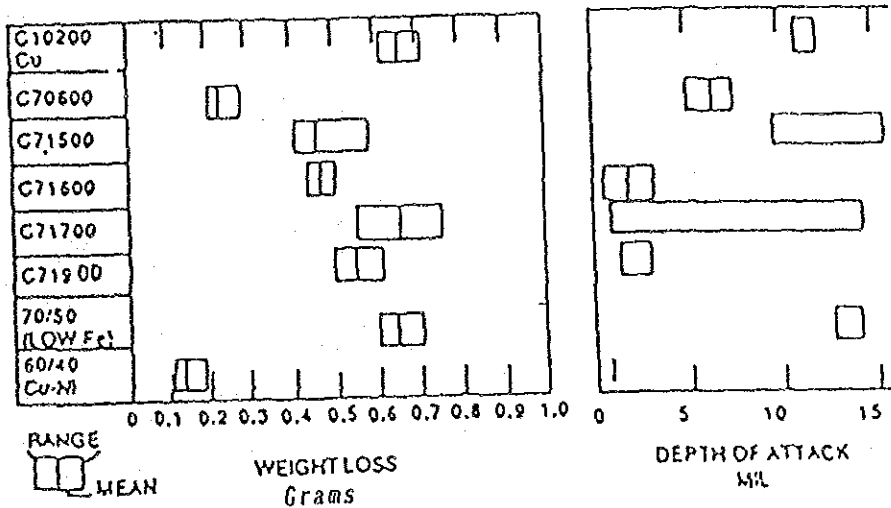
3.1.3 Corrosion rates for Alloy C70600 for long-term seawater exposures. 1)



3.1.4 Effect of oxygen concentration on the corrosion of four copper alloys (CDA numbers shown) in the CDA sideunit for 90 days at 220 F. (TDS=35,000 ppm) 2)

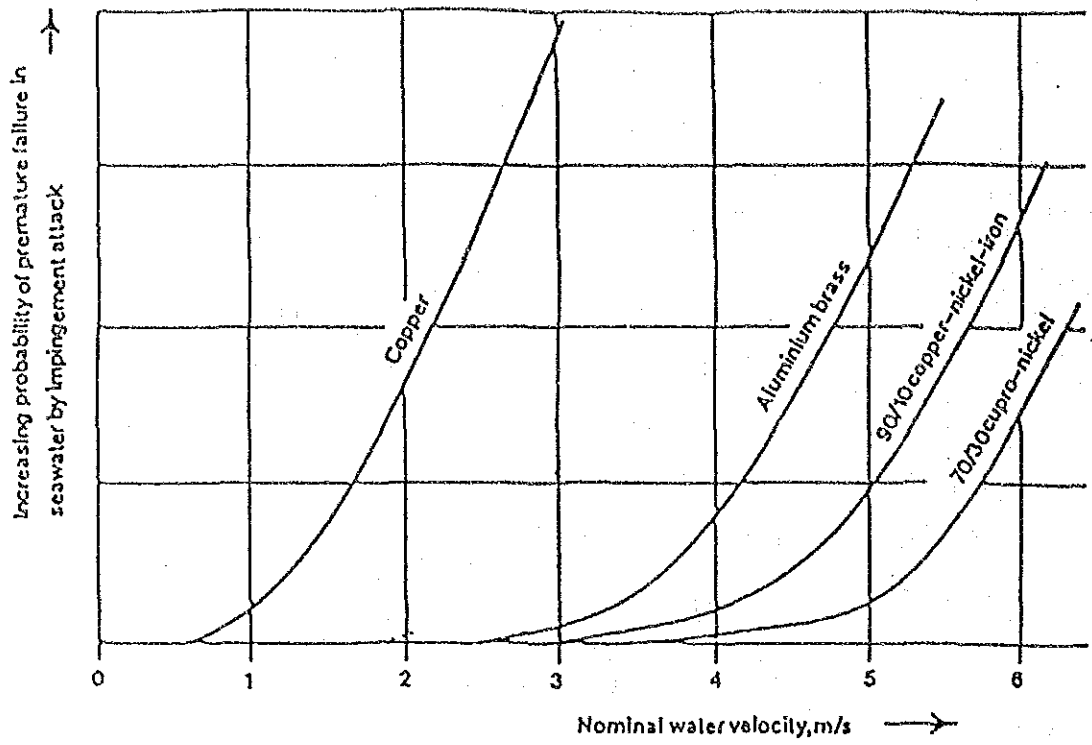


3.1.5 Influence of Oxygen content and fluid flow speed about several Cu alloys. Temperature is 108°C ; Test endurance is more than 14 days. pH is 7; CO<sub>2</sub> content < 3 mg/l (n. H. Westphal) 4)



3.1.6 Weight loss and depth of attack on copper alloys in BNRMRA jet impingement tests. 4)





☒ 3.1.7 Velocity limitations for copper alloys in seawater.<sup>5)</sup>

表3.1.1.26 Accepted Maximum Tubular Design Velocities for Some Copper Alloys.<sup>5)</sup>

<u>Alloy</u>	<u>Maximum Design Velocity (m/s)</u>
C12200	0.6
C44300	1.2
C68700	2.4
C70600	3.6
C71500	4.6
C72200	>9.0
Minimum velocity to prevent sediment deposition and under deposit corrosion	1.0
Normal design velocity	2.0

表3.1.27 Velocity guidelines for copper alloys in seawater.<sup>1)</sup>

Condensers and heat exchangers			
Maximum velocity-any tube, any alloy, 3 fps(0.9 m/s)			
Maximum velocity- fps, average		CA71500 CA72200	
Once through	6.5(2.0)	7.5(2.3)	9.5(2.9)
Two pass	5.5(1.7)	6.5(2.0)	8 (2.4)
Piping			
Nominal velocity- fps( m/s)		CA70600 CA71500	
3-in. (76-mm) diameter and smaller	5(1.5)	6(1.8)	
4-to 8-in. (101-to 203-mm) diameter with short radius bands	6.5(2.0)	7.5(2.3)	
4-in. (101-mm) and larger with long radius bands and 8in. (203mm)	11(3.35)	12(3.7)	

表3.1.28 Velocity guidelines for copper alloys in pumps and propellers—seawater<sup>1)</sup>

Peripheral velocity—fps (m/s)	Copper alloys
30 (9.1)	C83600 C87600
35 (10.7)	C90300 C92200
50 (15.2)	C95200 C86500
775 (22.9)	C95500 C95700 C95800

表 3.1.29 Failure Rates of Tubing in Rejection & Recovery.<sup>6)</sup>

	failure rates * in rejection	lube costs
Al Brass	6.8	least expensive
90/10 CuNi	2.3	↓ most expensive
70/30 CuNi	1.6	
66/30/2/2 CuNiFeMn	0.05	
	failure rates in recovery	
Al Brass	1.07	
90/10 CuNi	0.38	
70/30 CuNi	0	
66/30/2/2 CuNiFeMn	0.02	

\* Defined as % of tubes plugged and in retubed bundles

表 3.1.30 Failure rates with Acid and Additive Anti-scalants. Heat Recovery Section.<sup>6)</sup>

	ACID	ADDITIVE
Al Brass	9.0	0.02
90\10 CuNi	0.36	0.60
70\30 CuNi	0	0

表3.1.31 Corrosion rate of cupronickel 90:10 and aluminum-brass probes.<sup>7)</sup>

MICROMETERS PER YEAR: ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )

	STAGE	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.5
Cupronickel 90:10	1	140	255	270
	2	150	260	200
	30	210	185	180
Aluminum Brass	15	140	60	25
	16	160	55	85
	25	80	75	50
	26	20	150	40

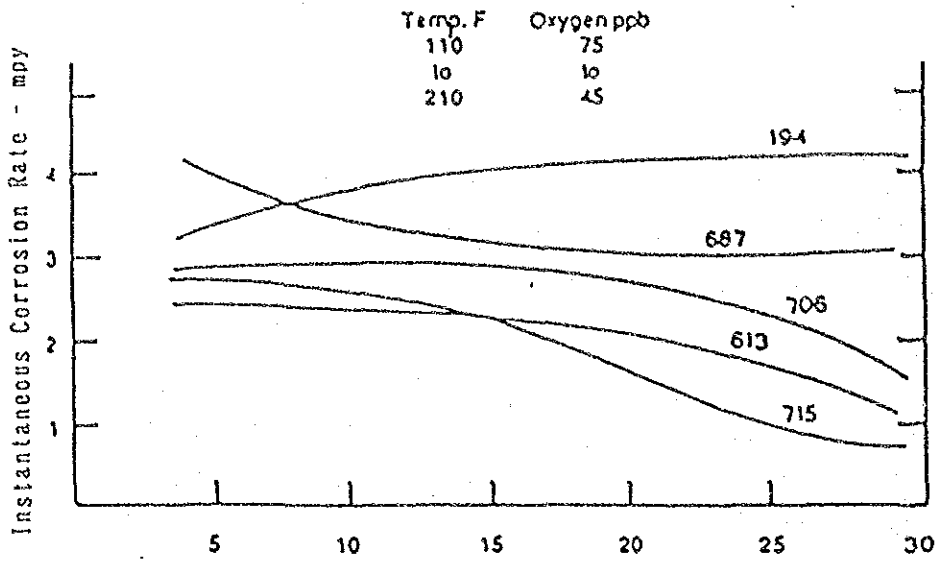
低いケースは Al-brass で、15, 16, 25 段、pH 7.2, 7.5 であった。図 3.1.8 は recovery における銅系伝熱管 30 カ月までのモニタリングの結果で、706, 613, 715 では腐食速度が減少する傾向を示す。図 3.1.9 は brine heater における 30 カ月までのモニタリング結果で、ここでは酸素を 0 ppb としたので、recovery の場合よりも腐食速度が著しく下がっている。図 3.1.10 は brine の salinity を変えた結果であるが、その影響は明瞭でない。図 3.1.11 は 11 箇所の data source から集めた 90/10 Cu-Ni と Al-brass の MSF プラントにおける腐食速度を、両対数でプロットしたものであるが、両者の有意差は認めがたい。なお、図 3.1.12 は H<sub>2</sub>S 汚染海水中での 70/30 Cu-Ni と Al-brass の試験結果で、この場合は 70/30 Cu-Ni の方の腐食が激しい。

なお、日本のメーカーにより Hongkong で建設された 180,000 ton/day の MSF プラントは、酸添加方式で伝熱管に全て Al-brass を採用している。1955年に運転を開始してから 10,000 hr 後に開放点検が行われ、伝熱管についての調査結果が報告されている。<sup>10)</sup> 即ち、伝熱管内面に関しては brine heater の inlet path、蒸発缶では inlet, outlet の両端で僅かな腐食が、管外面では非凝縮性ガスの抽出部でスポット状の軽微な腐食が認められる程度であった。結論としてこのプラントにおける Al-brass 伝熱管は、高温運転(最高 121.1 °C)にもかかわらず良好な挙動を示したが、これはメンテナンス・システムが適切に実施されたからである。

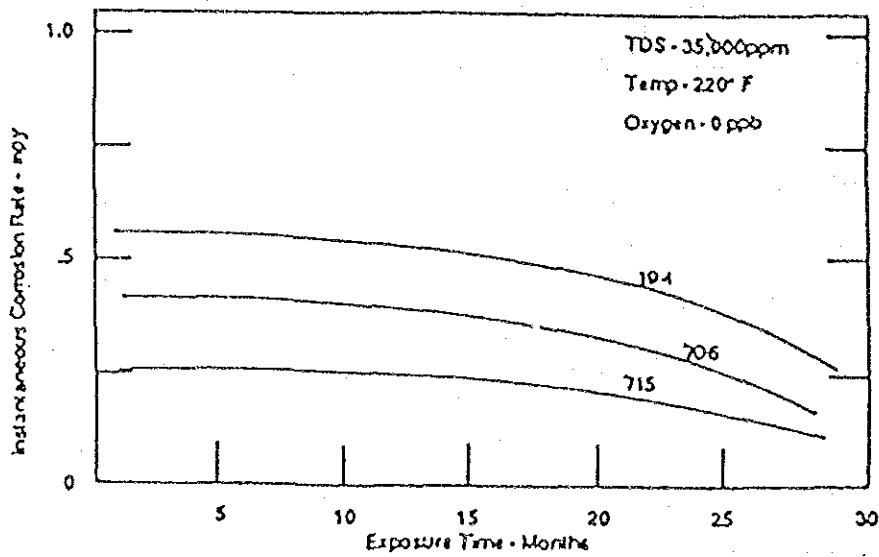
#### c) 汚染海水腐食

Syrett<sup>11)</sup> は、海水中の硫化物は、溶存酸素が共存しなければ銅合金にそれほど有害でないことを見いだした。例えば酸素ゼロ、流速 5m/s 以下の状態では硫化物が 55g/m<sup>3</sup> まで増大しても腐食速度は低いまま維持される。図 3.1.13 は銅系材料に対する硫化物と酸素の影響を電気化学的に示したもので、酸素が存在しないと硫化物のみによる腐食はかなり小さいことが説明されている。

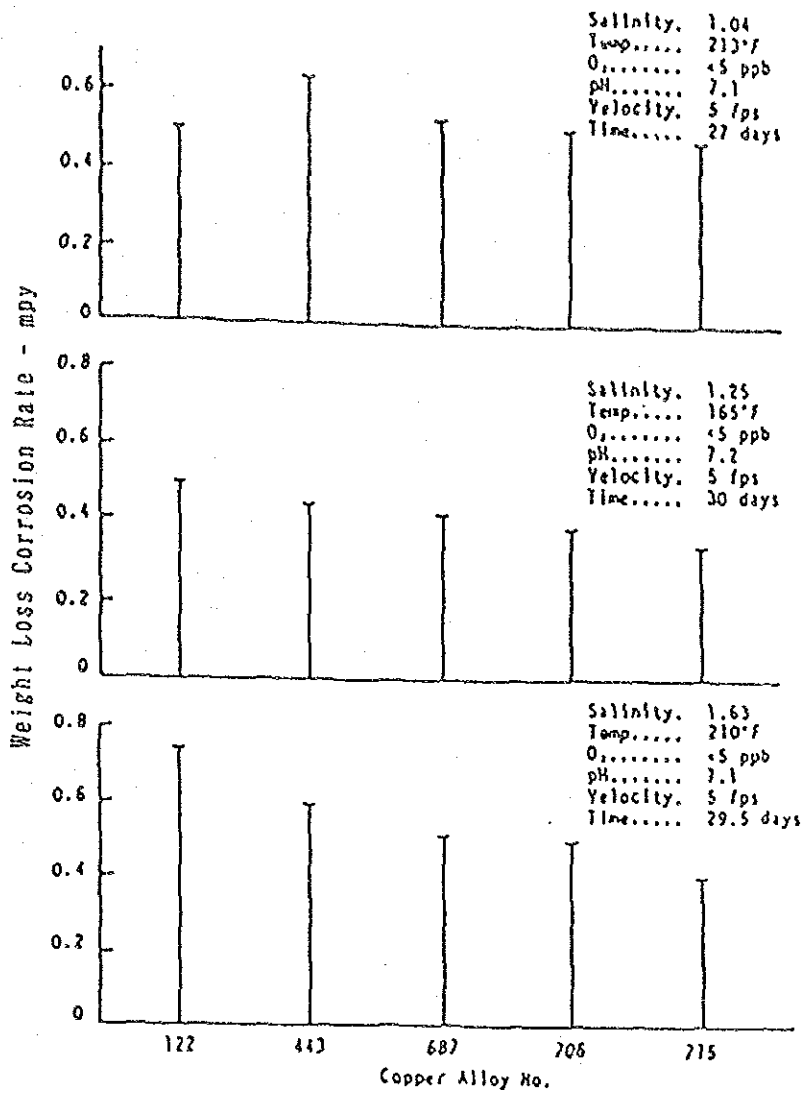
即ち、直線 CD は Cu<sup>+</sup> として溶解するアノード分極曲線で、カソード反応が水素発生反応だけの場合(直線 IJ) は両直線の交点①が腐食電流  $i_1$  を示す。酸素がかなり存在するとカソード反応曲線は例えば GH となり、交点②が大きな腐



3.1.8 Variation in corrosion rate for copper alloys from 5 to 30 months in the heat recovery section of an experimental desalination plant.



3.1.9 Variation in corrosion rate for copper alloys from 5 to 30 months in the brine heater section of an experimental desalination plant.



3.1.10 Effect of brine concentration on copper alloy corrosion rate. 87



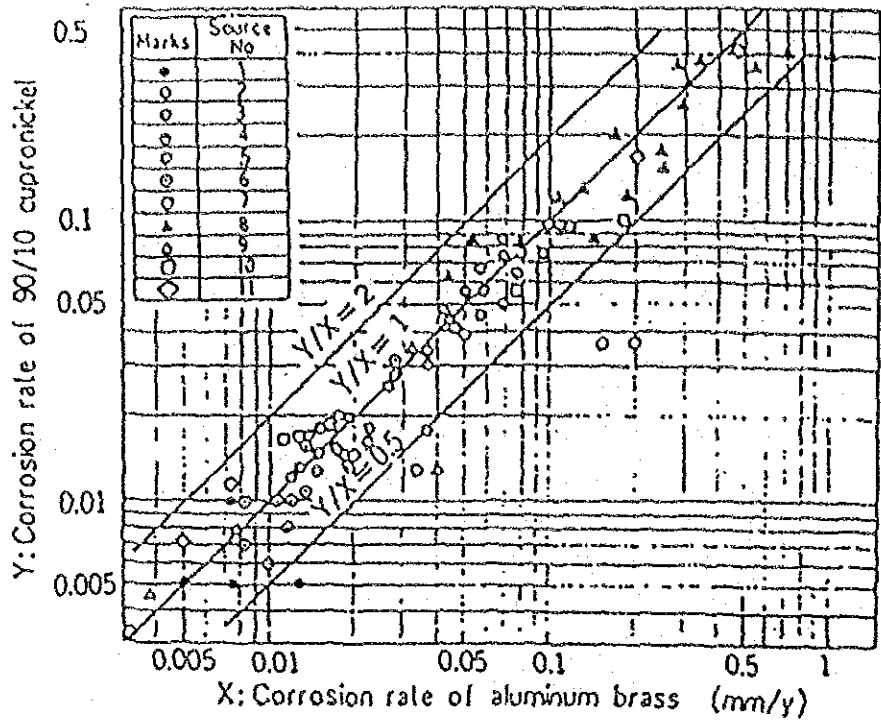


图 3.1.11 Comparison of corrosion rate of aluminum brass with that of 90/10 cupronickel in deaerated brine, based on the data obtained from 11 sources. 9)

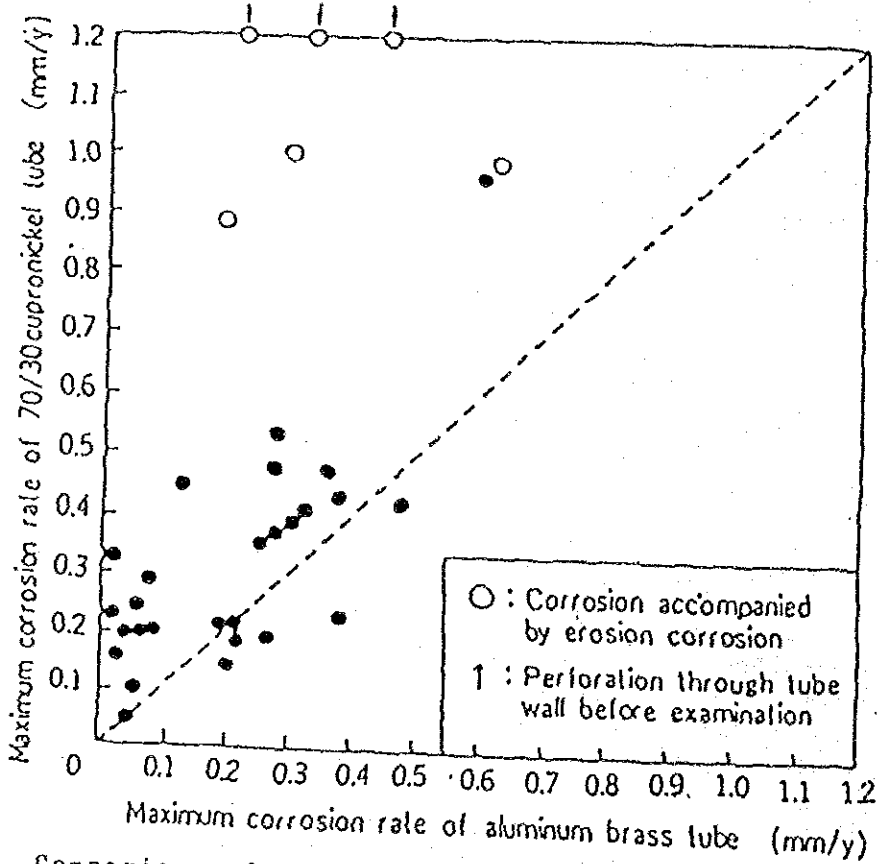
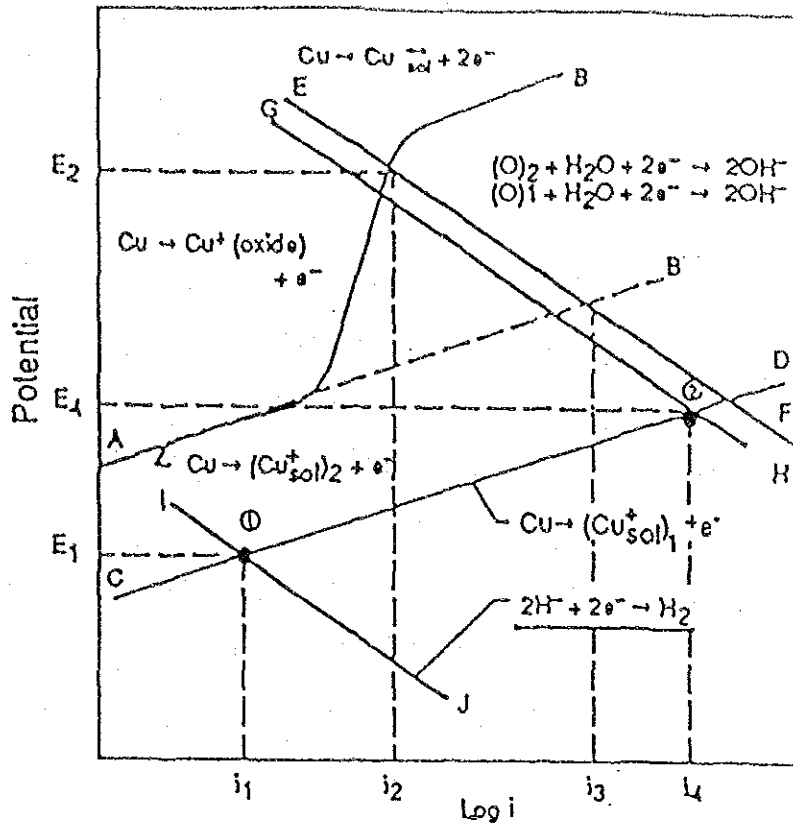
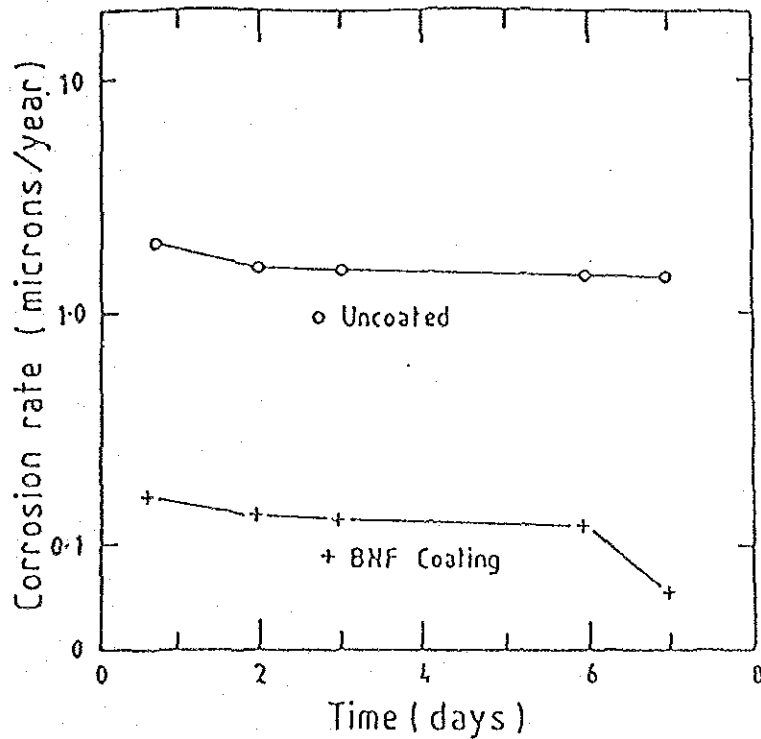


图 3.1.12 Comparison of corrosion rate of aluminum brass tubes with that of 70/30 cupronickel tubes, used in polluted sea water containing hydrogen sulfide, in service. 9)



3.1.13

Influence of sulfide and oxygen on the corrosion current in a copper-nickel alloy exposed to flow seawater. <sup>11)</sup>



3.1.14 Corrosion rate versus time for 90/10 copper nickel after one week in polluted seawater, followed by clean flowing seawater. <sup>13)</sup>

食電流  $i_4$  に対応する。表 3.1.32 は伝熱管入口端部の腐食に対する硫化物汚染海水の影響を示すもので、汚染による腐食の増加は 5~16 倍にも及んでいる。

表 3.1.33 は硫化物汚染海水中の銅合金管(一部は Ti 管)と管板との組み合わせによる管板の腐食とカソード防食の効果を示したもので、汚染海水中的のカソード防食はかなり有効である。前述した図 3.1.12 も硫化水素汚染海水中的の腐食試験結果であり、70/30Cu-Ni も Al-brass もかなりの腐食を受ける。日本ではこの種の環境に対する銅合金伝熱管として AP bronze (Cu-8Sn-1Al-Si)などが開発され、広く実用化されている。なお、硫化物汚染海水に暴露された銅合金は典型的な黒色硫化物皮膜を形成するが、その後、空気を含む清浄海水に暴露されると正常な酸化皮膜に置き換えられることが明らかになった。<sup>11)</sup>ただしその過渡期にはかなり高い腐食速度がしばらく持続する。また正常な酸化皮膜が汚染海水で硫化物皮膜に変化するのに要する時間は 9日以内と言われる。表 3.1.34はアンモニア系汚染海水を取り扱う場合に問題となるガス抽出ゾーンをシミュレートした実験結果で、この環境での 70/30Cu-Ni の優秀さを明示している。BNF では、海水に始めて暴露される銅合金伝熱管に適用される保護塗装法を開発した。<sup>13)</sup> この処理は、清浄海水中で銅合金表面に自然に形成される皮膜と、組成及び耐蝕性が類似した無機質皮膜を銅系伝熱管に与えるもので、低コストで実質的に汚染物に耐えることができる。図 3.1.14 は 90/10Cu-Ni 管に対する結果で、さらに実装置での長期試験が各地で実施されている。

#### d) 塩素通気の種類

銅合金に対する塩素通気の種類については研究者により結論がかなり異なっている。例えば BNF の R.Francis<sup>13)</sup> は jet 流速 9m/s の実験により、次のような塩素通気条件を定めている。Al-brass : 間欠的な塩素通気のみ可能、12hr 毎に  $Cl_2$  1ppm で 2hr 通気。一般に銅合金では塩素の通気量と共に impingement による孔食深さは増加するが、特に Al-brass では鉄が共存するとその傾向が強くなる。90/10Cu-Ni :  $Cl_2$  0.3ppm までなら連続的塩素通気可能、0.5ppm までなら間欠的通気可能。70/30Cu-Ni :  $Cl_2$  22ppm までなら間欠的塩素通気可能、12hr 毎に 2hr の通気。60/30/2/2Cu-Ni-Fe-Mn : impingement に対する抵抗

表3.1.32

Corrosion rates(mm/y) determined by weight loss measurements on inlet ends of tubes.<sup>12)</sup>

<u>Tube</u>	<u>Cold Water Conditions</u>	
	<u>Unpolluted</u>	<u>Sulfide-Polluted</u>
Aluminum Brass	0.030	0.498
90-10 Cu-Ni	0.030	0.460
70-30 Cu-Ni	0.063	0.333
	<u>Warm Water Conditions</u>	
Aluminum Brass	0.046	0.220
90-10 Cu-Ni	0.036	0.025
70-30 Cu-Ni	0.022	0.182

表3.1.34

Corrosion in 500ppm\1400ppm NH<sub>3</sub>\NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> Solution

<u>Alloy</u>	<u>Corrosion Rate ( mm\year )</u>
Al Brass	0.13
90\10 CuNi	0.10
70\30 CuNi	0.08

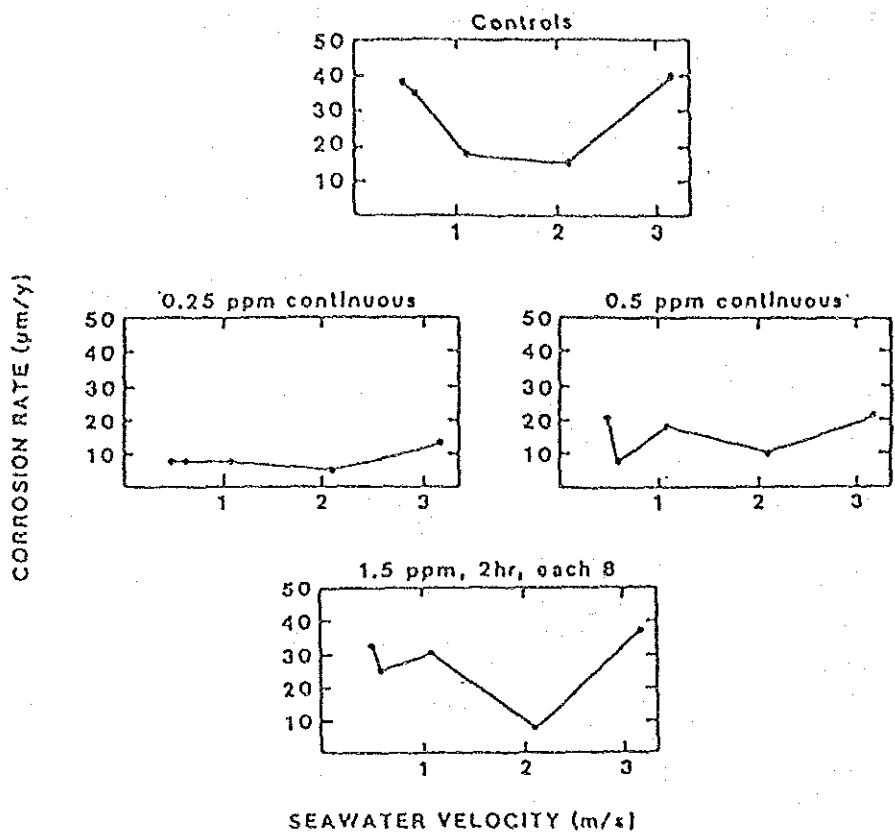
表3.1.33 Tube sheet corrosion rates(mm/y) with and without cathodic protection in sulfide-polluted seawater. 12)

Tubesheet/Tube	<u>Cold Water Conditions</u>			High Level C.P.
	No. C.P.	Low Level		
		C.P.		
		Intermediate Level		C.P.
Aluminum Bronze/Titanium	1.56	0.172	0.083	
Muntz/Titanium	6.07	0.622	0.159	0.191
Muntz/Aluminum Brass	2.41	0.386	0.161	0.135
Muntz/90-10 Cu-Ni	2.92	0.391	0.133	0.107
Muntz/70-30 Cu-Ni	3.33	0.437	0.201	0.199
<u>Warm Water Conditions</u>				
Aluminum Bronze/Titanium	0.927	0.076	0.010	0.010
Muntz/Titanium	7.34	0.113	0.041	0.027
Muntz/Aluminum Brass	5.44	0.131	0.030	0.021
Muntz/90-10 Cu-Ni	1.80	0.399	0.025	0.023
Muntz/70-30 Cu-Ni	5.41	0.287	0.028	0.018

力が大きく、 $\text{Cl}_2$  2ppm までなら連続的でも間欠的でも通気可能。ところで、実地の事故として、Al-brass 管に対し硫酸第一鉄と塩素の同時添加によりかなり迅速な侵食を生じた事例があるが、これは上述の Francis の結果と対応している。なお Yorkoron への塩素通気に関しては、Gusmano 等<sup>14)</sup> により次のように異なった結論が得られている。1) Yorkoron は、高い腐食電位に導く条件 ( $\text{free Cl}_2 > 0.6\text{ppm}$ 、または塩素通気なしで金属表面の微生物活性を促進する状態) で使用すべきではない。2) 従って塩素通気は絶対に必要で、しかも  $\text{free Cl}_2 < 0.5\text{ppm}$  に維持すべきである。また二三日といえども塩素通気なしで運転してはならない。3)  $\text{free Cl}_2 < 0.5\text{ppm}$  の管理は redox 電位の測定により正確な実施可能。4) Yorkoron を使用する脱塩プラントでは、腐食電位、redox 電位 (できれば腐食速度も) の同時モニタリングが、腐食事故防止のため重要となる。その外、70/30Cu-Ni パイプに関する別の実験でも、図 3.1.15 に示すように  $\text{free Cl}_2 < 0.5\text{ppm}$  の条件が必要と思われる。この図から見ると、流速は 1~2 m/s が良好。なおこの場合も、塩素通気無しで海水静止の条件が特に不良である点は興味深い。

#### e) Al-brass のハイドロタルサイトとエロージョン腐食

海水を使用する Al-brass 伝熱管の白色腐食生成物として、最初にハイドロタルサイト  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$  を同定し、この皮膜上では防食上必要な鉄化合物皮膜が密着しがたい事実を報告したのは Castle, Peplow et al.<sup>15)</sup> である。ただし、Al-brass 管のハイドロタルサイトとエロージョン腐食との関係を報告したのは山本等<sup>16)</sup> が最初であろう。彼等は発電プラントの復水器で、運転開始後 10 カ月で Al-brass 管にエロージョン腐食による漏洩を発見し、この管の内面に密着した白色皮膜からハイドロタルサイトが同定された。この復水器では清浄海水を使用し、第一鉄と塩素の注入を行っていた。ただし、第一鉄注入点と復水器との間にはかなりの距離があった。ハイドロタルサイト付着面に対する jet 試験の結果、この皮膜に傷を付けた Al-brass は傷の部分で激しくエロージョン腐食を生じた。Al-brass 地金とこの皮膜との電位差は 100~40mV で地金の方がアノードとなる。ハイドロタルサイトは海水中における Al-brass の初期腐食生成



3. 1. 15 Effects of velocity and chlorination on corrosion of 70/30 Cu-Ni piping in seawater service(187 days test at average seawater temperature of 24°C) <sup>51</sup>

物と思われるが、通水初期に効果的な防食が行われないと生成しやすい。銅合金上の正常な鉄化合物皮膜は self healing 能力があつて、固形物の衝突などで欠陥ができて皮膜は自然に回復するが、ハイドロタルサイト皮膜上の鉄化合物は殆ど保護能力がないので、この皮膜に傷が付けば急速にエロージョン腐食が進行する。以上の結果から、海水を使用する Al-brass 管ではハイドロタルサイト(白色皮膜)の生成条件を明らかにしてその防止対策を立てる必要があり、源等<sup>17)</sup>は広範な調査と実験から次の結論を得ている。即ち、1) 海水の塩素処理は白色皮膜の生成を促進する、2) 鉄イオン注入と塩素処理を同時に実施すると一層生成しやすくなる、3) Mn に富む皮膜を管内面に予め育成した場合は、鉄イオン注入の有無と無関係に、塩素処理によって白色皮膜が形成される、4) 予め緻密な水酸化鉄皮膜を育成しておくとも白色皮膜は生成されない。そこで白色皮膜の防止対策としては、まず最初から緻密な水酸化鉄皮膜を管内面に形成しなければならない。そのためには、1) 第一鉄イオン注入時間帯には塩素処理を中止する、2) 第一鉄イオン注入位置は復水器になるべく近くする、3) 第一鉄イオン原液は注入する当日分だけ溶解し古い液は廃棄する、などの注意が必要であろう。

#### f) 応力が関与する腐食損傷

ここでは応力腐食割れ(SCC)、腐食疲労等に触れるが、MSF プラントではこの種損傷例は比較的少ない。Zn 含量の高い黄銅に応力が加わっている場合、空気、水蒸気、及び微量のアンモニアの存在下で、アンモニア SCC を受ける。この種の環境は貯蔵海水中でも出現するわけで(生物の腐敗でアンモニア発生)、プラント休止中にはプラント内部への空気の侵入を最小限に抑える必要がある。表 3.1.35 はアンモニア SCC に対する銅合金の耐蝕性を小さい順に配列したもので、606, 614 等の Al-bronze は一桁大きな耐蝕性を持ち、Cu-Ni 合金及び純銅は事実上免疫性を示す。同じく脱塩プラントのコンデンサーの Al-brass 管及び供給水加熱器の Cu-Ni 管が高温の蒸気と水で粒界性 SCC を生じた事例があり、図 3.1.16 はこれら銅合金の SCC に対する蒸気温度と応力の影響を示す実験結果で、臨界応力は温度の上昇と共に低下する。次に図 3.1.17 は高温水中の Al-brass の SCC に対するアンモニアの影響を示す実験結果で、温度の上昇、



表 3.1.35 Ammoniacal stress corrosion resistance of brasses, aluminum bronzes, and copper-nickel alloys.<sup>1)</sup>

Alloy	Time to 50% relaxation (h)
C44300	0.30
C2800	0.35
C46500	0.50
C26000	0.51
C68700	0.60
C60600	4.08
C61400	5.94
C70600	234
C14200 PDO copper	312
C71500	2000

表 3.1.36 Corrosion fatigue strength of propeller alloys in seawater.<sup>1)</sup>

Metals Properties Council--Prager

Cast alloy	Corrosion fatigue strength <sup>(1)</sup>	
	(psi)	(MPa)
C86500 ABS Type 2	9000 + 20%	62 + 20%
C95500 ABS Type 4	14,000 + 20%	96 + 20%
C95700 ABS Type 5	12,000 + 20%	83 + 20%

<sup>(1)</sup>These corrosion fatigue strengths were measured at 10<sup>6</sup> cycles