

図3.1.23 沸点および沸点以下の伝熱面腐食試験装置⁵⁾

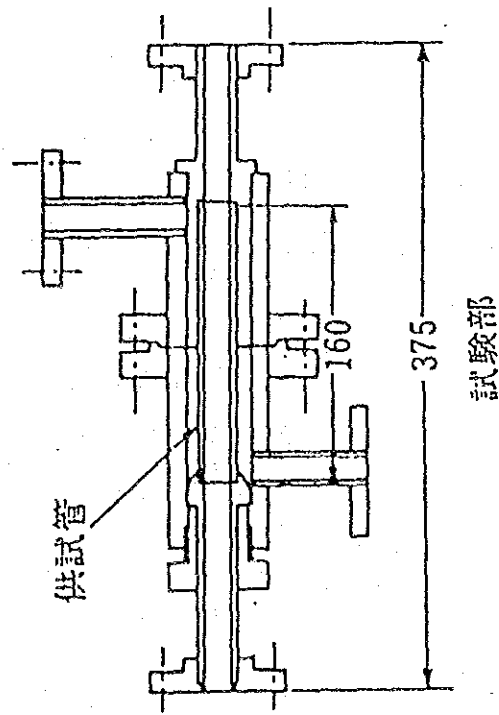
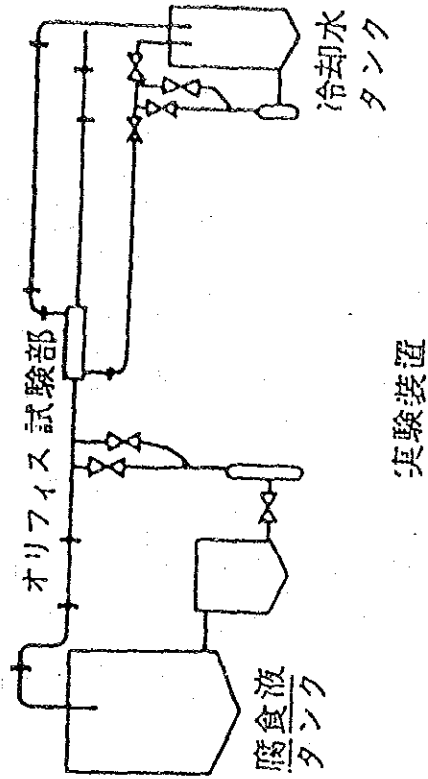
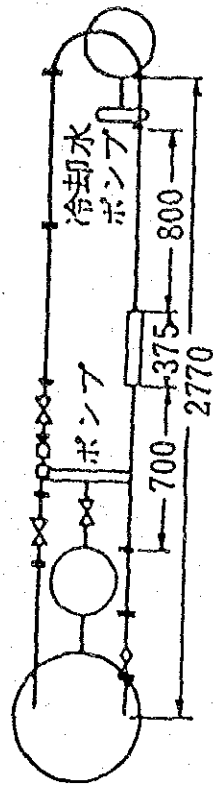


図3.1.24 流動条件下の伝熱面腐食試験⁵⁾

3. 1. 2 腐食モニタリング試験設備

腐食現象では腐食速度が経時的に変化したり、ある潜伏期間の後に急激に局部腐食が進展する場合がしばしばあり、また環境条件の微妙な差異により実機における腐食速度が実験室レベルのデータから予想される値と異なることがある。従って、腐食現象や腐食寿命を正確に把握する上で現在生じている腐食状況をモニターすることは極めて重要な意義があり、世界的に注目されている技術の一つである。

そこで、本調査では腐食モニタリング技術を①物理的測定法（電気抵抗プローブ法、質量減少測定法、厚さ測定法、化学分析法、直接観察法）、および②電気化学的測定法（電極電位測定法、分極曲線測定法、分極抵抗法）に大別し、それぞれの測定原理や長所、短所、測定上の留意事項などについて現状技術レベルの範囲で取り纏めることとした。これらの各種の腐食モニタリング手法の特徴をまとめると表3.1.7の通りである。

(1) 物理的測定法^{5), 38-46)}

a) 電気抵抗プローブ法

金属の電気抵抗は長さが一定の場合、その断面積に反比例するので、腐食による肉厚の減少が電気抵抗の増加によって評価できる。この原理に基き、特殊形状の試験片を装置内に取り付け、腐食に伴う試験片の電気抵抗の変化から腐食量の経時変化を求めるものである。オンラインの腐食計測手法として最も古い歴史をもち、石油工業を中心に広く活用されている。

電気化学的な方法ではないので電解質水溶液系に限定されることがなく、気相や土壌などすべての環境に広く適用できる特徴を有する。ただし、電気抵抗値の読みは腐食による減肉量の積算値に対応するので、腐食速度を求めるにはこの値の時間変化を計算することが必要であり、おのずから感度には限界がある。ある程度長期にわたる腐食挙動の追跡には有用であるが、リアルタイムのモニタリングに応用するには少し速度が遅い。そこでこの方法の使い方としては、系内における各種材料の耐食性の比較、腐食の大きな部位（環境）の検出、および反応系

表 3.1.7 Features of various corrosion monitoring techniques 377

Method	Description	Applicability	Limitation
Visual observation	Determination of corrosion modes and levels	Simple	1) Subjective 2) Qualitative
Microscopic observation	1) Identification of corrosion modes 2) Measurement of corrosion depth 3) Change in microstructure and composition	Auxiliary means	Semi-qualitative
Change in weight	1) Degree of general corrosion 2) Overall change	1) Simple 2) Quantitative 3) Direct	1) Total corrosion rates only 2) Error by corrosion products 3) Not applicable to localized corrosion
Change in thickness	Measurement by ultrasonic, X-ray, and eddy current	Quantitative	1) Total corrosion rates 2) Information on measured portion
Analysis of metallic ion in solution	Quantitative evaluation of corrosion rates	1) Measurable in traces 2) Instantaneous corrosion speed	1) Imperfect dissolution of products 2) Precipitates (sulfides, hydroxides)
Hydrogen generation rate	ditto	Instantaneous corrosion rate	Corrosion in acid only
Oxygen consumption	ditto	ditto	Oxygen consuming type corrosion
Electric resistance method	1) Quantitative evaluation of corrosion rates 2) Evaluation of environmental corrosiveness	1) Nondestructive 2) Continuous measurement possible	Indirect verification is required
Electrochemical method 1) Linear polarization method 2) Polarization measurement 3) Surface film resistance	ditto	1) Instantaneous corrosion speed 2) Continuous measurement possible	Interference by high resistance of film and solution
Change of mechanical properties	Identification of film insulation 1) Measurement of tensile strength, elongation, hardness, and cracking time 2) Stress corrosion, hydrogen embrittlement test	Evaluation of film protective properties Measurement of change in material properties	Total value only
In-situ investigation and statistical analysis	Collection and arrangement of corrosion accidents and investigation results	Total only	Time-consuming and costly

T. Kobayashi: Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu) 28, 3, 1979 P. 120

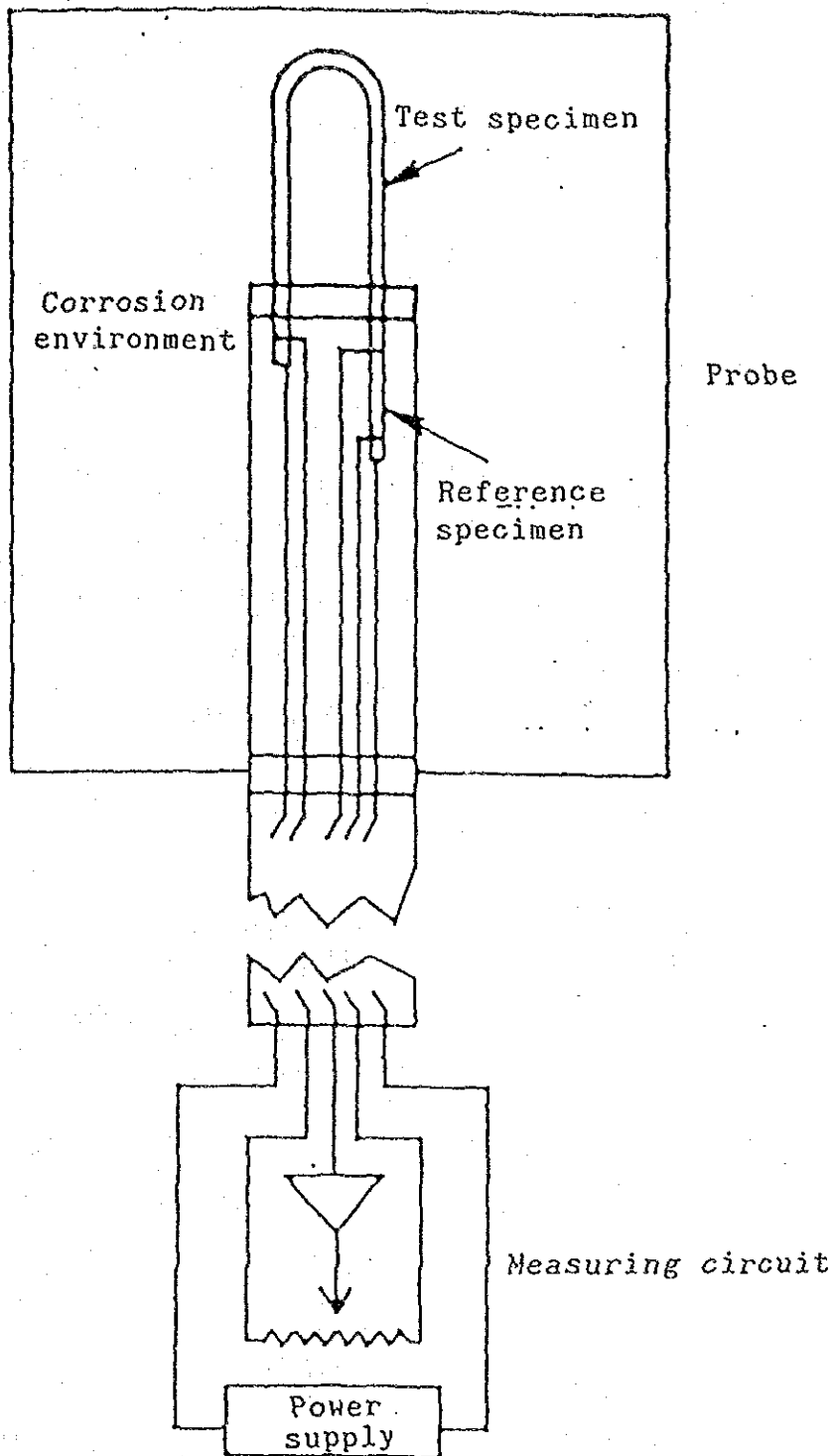
の 10 数時間にわたる経過においてどの時間帯に最も腐食が大きくなるかの確認などが考えられる。

この方法では、全面腐食またはエロージョンで試片が均一に減肉する時は正確に侵食深さが求まるが、不均一腐食の場合には問題がある。ただし局部腐食の生成は、それがごく一部でも全抵抗がこの部分によって決まるので、不自然な抵抗増加から孔食などの局部腐食の生成を検出できる可能性もある。

本装置の概略を図 3.1.25 に示す。Corrosometer (Magna社製) という商品名で市販されており、手動式の携帯型と自動測定可能な据付型がある。計器の測定検出能は $0.2 \mu\text{m}$ 程度である。試験金属は U 字形にプローブに埋め込まれ、腐食環境に露出する部分が腐食試片となり、シール部分にある対照試片との抵抗の比が計器のブリッジで測定される。対照試片は基準の抵抗を与えたとともに温度補償の役割も持つ。腐食試片の消耗に従い新しい平衡点を求めることにより侵食深さが求まる。そして、チェック試片はシールの損傷による対照試片の抵抗変化を検知する。

試験片の形状はリボン、管および線の 3 種類がある。プローブには、ねじ込みまたはフランジで取り付ける固定型、装置の運転を止めずに試験片の交換ができる着脱可能型、および液中に突出部がないため液の流動を乱さずに測定できる flush mount 型など、種々の使用条件に適した構造のものがある。

このプローブから得られる情報は、その装置内の環境のおおよその腐食性を確認するものであり、実装置内は不均一で、他に多くの不確実な要因を含んでいるために、プローブからの情報のみで装置の腐食を管理していると、思わぬ腐食事故に遭遇する場合がある。その例として、プローブの先端に液中の析出物が付着する場合（特に高温下で起きやすい）があり、情報としては 0.01 mm/yr 以下の値を得ていたにもかかわらず、実装置は 1 年余りで腐食漏れをみる場合がある。これはプローブが常時新しい液に接しているか否かが問題となるケースであり、その確認法がないのが欠点といえる。したがって、他の防食管理手法、例えば系内の金属イオン分析 (Fe, Ni, Cr, Ti, など) と組み合わせて用いるのが望ましい。



☒ 3.1.25 Measuring gauge by electric resistance method ³⁸⁾

b) 質量減少測定法

質量減少測定法は試験片を実装置内に設置し、定期的に取り出して質量減少を測定して腐食速度を求めるもので、最も基本的で重要な方法である。この方法は一定期間および試験片全表面における腐食の積算値から平均腐食速度を算出するので、腐食速度が時間的に変動する場合の瞬間値を求めることができない、腐食が局部化すると平均値としての表示が意味を失う、といった欠点もある。ただし、試験片にすきま付き試片や自己負荷型応力腐食割れ試片を用いれば、すきま腐食及び応力腐食割れの生起の有無を判断することもできる。

試験片の形状、寸法、表面状態は試験の目的に合わせて決定する。試験片に要求される条件として、1) 誤差を少なくするため重量に対する表面積の割合をできるだけ大きくする(板厚貫通に至るまで薄くすることも避ける)、2) 板材または鍛造材の断面は加工面に比べ耐食性が劣るのでこの割合を少なくする、3) 全表面積が小さすぎると局部腐食などが生じにくくなるので可能な限り大きくする、などがあげられる。試験実施に先立ち仕上げ研磨、脱脂洗浄、乾燥、秤量(0.1 mg まで)を行い、またデータのばらつきを考慮して同一条件に最低2枚は供試するようにする。

試験片の保持方法は、過酷な環境条件でも長期の試験に十分耐えるものでなければならない。通常は試験片の離脱や試験片相互間あるいは試験片と装置壁との接触を避けるために、ボルトとナットで組み立てた強固なスプール保持具に組み込み、装置内に固定する。スプール保持具と試験片の例を図3.1.26に示す。大型のスプール保持具が入らないような狭い場所や配管中などにおいては、図3.1.27に示すような保持具及び試験片を用いればよい。保持具の材質は試験環境で十分な耐食性を示す金属を選ばなければならない。絶縁材にはあらゆる環境で耐食性の優れるテフロンがよく用いられている。

試験時間は、測定精度の面からは腐食速度が小さいときほど長時間かけることが望ましく、通常一つの目安として、試験時間(h) = 50 / 腐食速度(mm/yr)が用いられる。試験後の試験片の腐食生成物などの除去には、ブラシ、超音波などによる機械的方法、溶剤あるいはインヒビターを添加した酸による化学的方法、

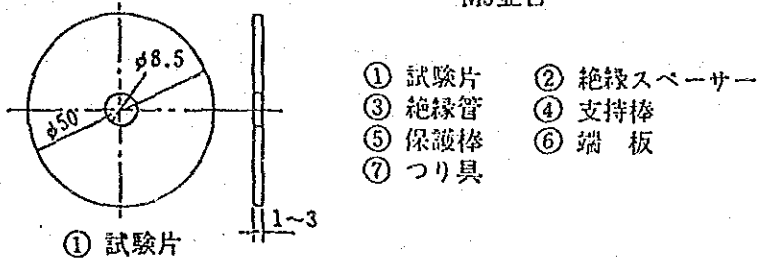
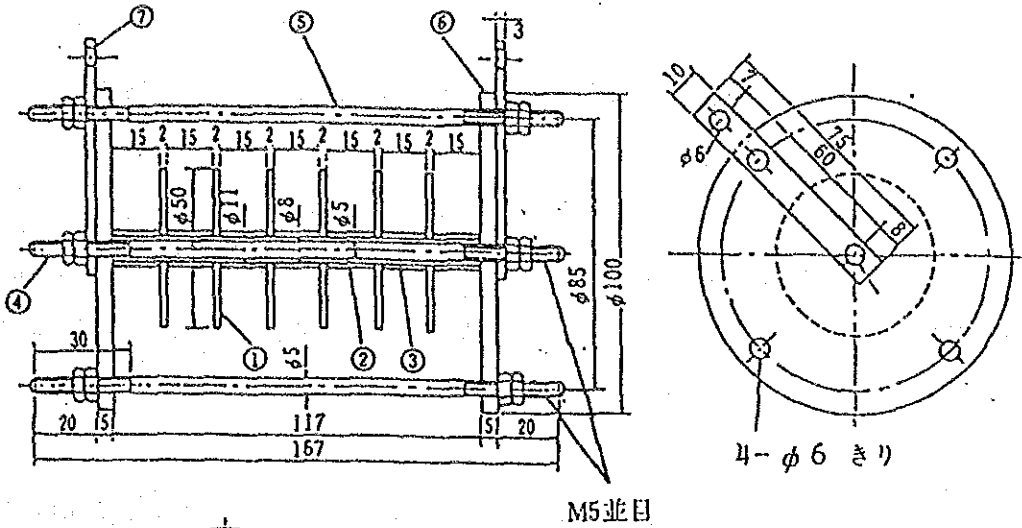


図3.1.26 スプール保持具および試験片の例⁵⁾

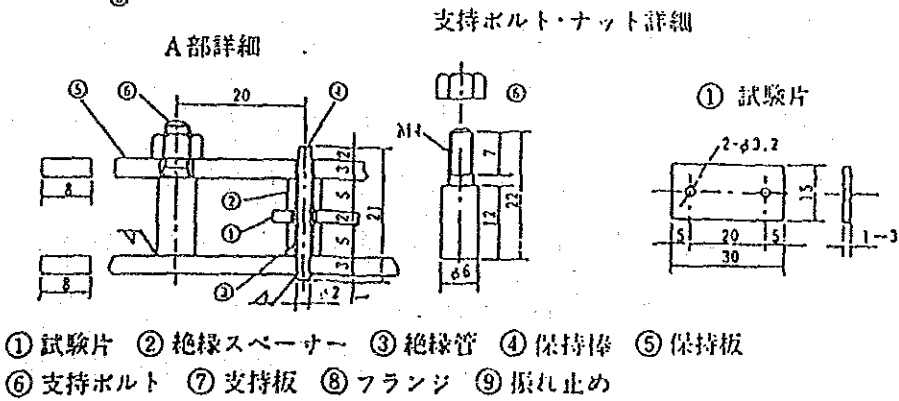
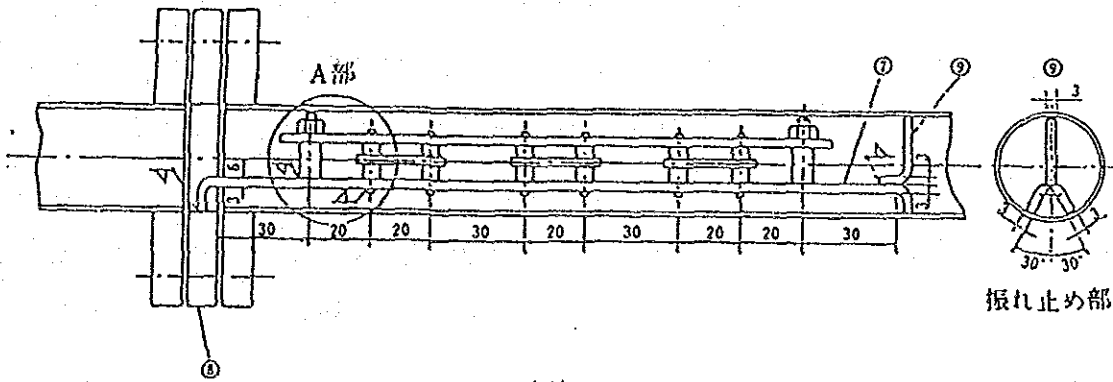


図3.1.27 配管用保持具および試験片の例⁵⁾

カソード分極による電気化学的方法などを使い分ける。腐食の不均一度が大きいときは最大侵食部での深さも測定しておくようにする。

c) 厚さ測定法

定点の厚さの測定を行うには超音波パルス反射式測定法を用いることが多い。また、配管など内面の目視検査が不可能で全面検査が必要となる場合には、放射線透過検査や渦流探傷検査が採用されている。

1) 超音波厚み計

接触子から超音波パルスを送信し、板の裏面から反射してくるパルスを検出し、その往復時間から厚みを求めるのがパルス式超音波厚み計である。測定する材料の音速を入力しておくことにより、測定値がデジタルで表示される。

裏面の凹凸が激しいため測定できなかったり、大きなばらつきを示すことが多く、時折検査員と依頼者間で問題となる場合がある。したがって測定に際し、部位、測定器、測定者、1箇所当りの測定回数、記録値（最低値、平均値、最頻値）などを明記する必要がある。このほかに測定部の厚みが測定器の下限值に近づくなど、実際には測定不能になったのに計器上には2～3倍の厚みが表示されることがある。これをうのみにするると危険側の評価になるので注意を要する。

この方法で1年間に差がつかめるほど腐食した場合には、むしろそれ以前に溶接部などの局部的な腐食によって漏れを生ずることが多い。さらにこの測定法は外側からの点測定となるため、腐食最大部の残存肉厚を知ることは不可能に近い。したがって、腐食度の確認や腐食による漏れ防止のための防食管理手法としては不十分である。

2) 放射線検査

溶接部付近の局部腐食やエロージョンによる漏れの危険性がある場合、超音波厚み計では全面検査が困難なため、放射線透過検査が行われる。

小口径管のX線撮影の例を図3.1.28に示す。この場合T1の部分は管壁の輪郭であるため、フィルムから直接残存厚みを読み取ることができる。一方、B部の凹みは他の部分より黒色を呈する。そこでA部の厚みを超音波厚み計で測定するとともに、A、Bの濃度を濃度計（直径1mmの部分の濃度が測定可）で測定す

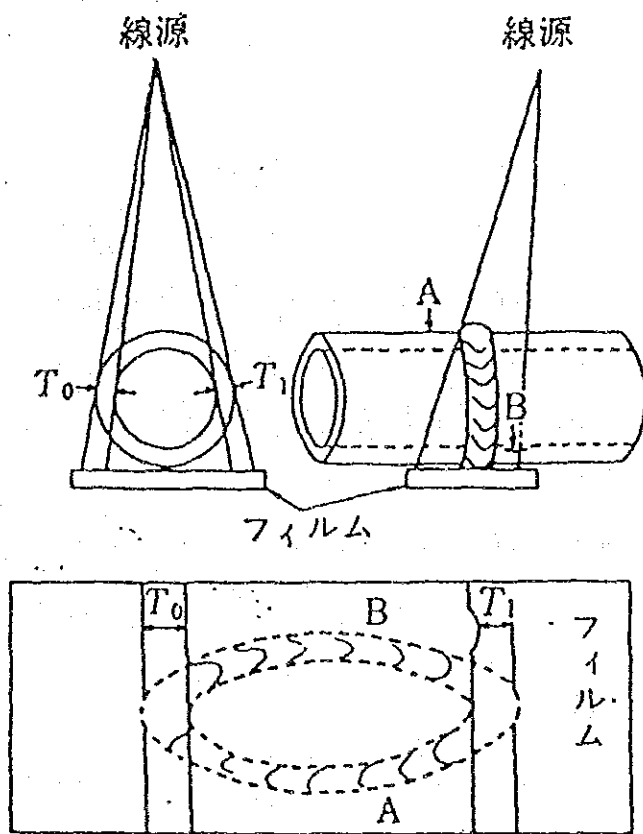


図3.1.28 放射線透過法による配管の厚み測定⁵⁾

る。次いで、事前に X 線装置の電圧と露光時間を変えて濃度－板厚の関係を求めた図 3.1.29 を用い、図上に既知の A 点をプロットし、その線上で B 部の濃度から残存厚みを推定する。なお、この方法による測定精度は肉厚の ±5% 程度である。

このように放射線による管理は面検査となり、目視検査のできない配管内や二重構造部内部の局部腐食の管理に欠かせない方法であり、超音波厚み計と併用することで、管理性能が一段と向上する。

3) 渦流探傷検査

コイルの磁場の中に置いた金属内に発生する渦電流の大きさを検出して金属の厚さを求めるものである。図 3.1.30 に商品化されている変位計の例を示す。銅、銅合金、ステンレス鋼、チタンなど非磁性チューブの局部腐食や割れの検査に多く使われている。これは高周波電流を流したセンサーをチューブに挿入し一定速度で移動させ、チューブに誘起された渦電流が欠陥近傍で変化するのをセンサー内コイルのインピーダンス変化として検出する技術である。

渦流探傷装置は全数検査が比較的短時間（1日に700～1,000本）のできる反面、検査時に影響を及ぼす多くの要因があるので優れた定量性と再現性が要求されると高度の技術が必要となる。

d) 化学分析法

化学分析の方法としては、pH の測定、金属および各種イオン分析、発生水素量、消費酸素量の測定、ICP 分析などが考えられる。

pH の測定は、金属の腐食状態を知るために重要で、特に不働態金属の腐食状態は電極電位と pH によって活性態域か不働態かがわかる。

液中の金属イオンの分析は腐食度の定量評価ができ、微量でも測定可能、瞬間腐食速度が測定できる等の特徴がある。しかし、生成物の不完全溶解や硫化物、水酸化物などの析出物による限界がある。

水素発生量、酸素消費量の計測は瞬時腐食速度の測定ができ、腐食度の定量評価に役立つが、前者は酸中での腐食、後者は酸素消費型腐食での使用に限られる。

1) イオンセンサーによる測定

pH センサーに代表されるイオンセンサーは、イオン（選択性）電極とも呼ば

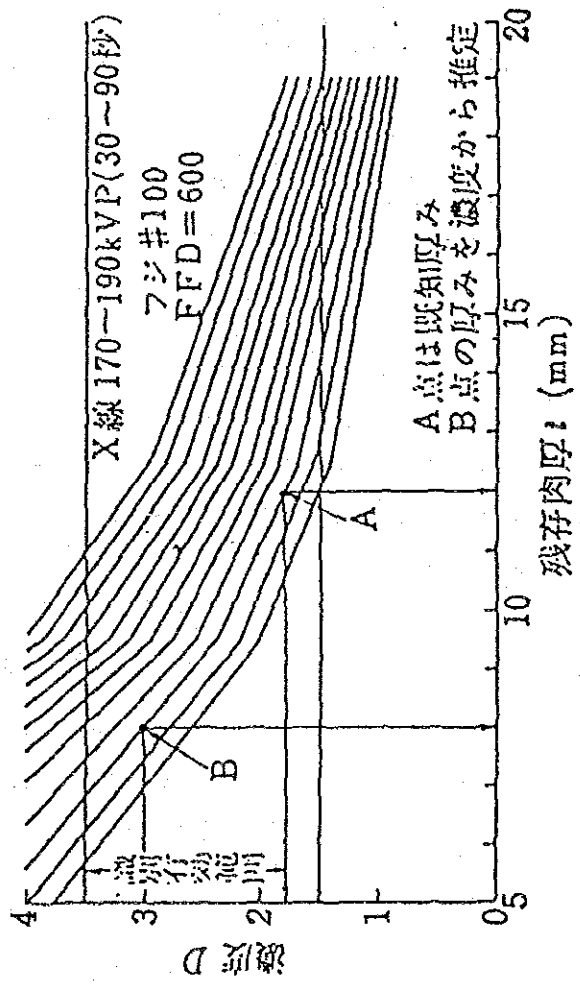


図3.1.29 X線透過フィルム濃度から残存厚みを求める基準図⁵⁾

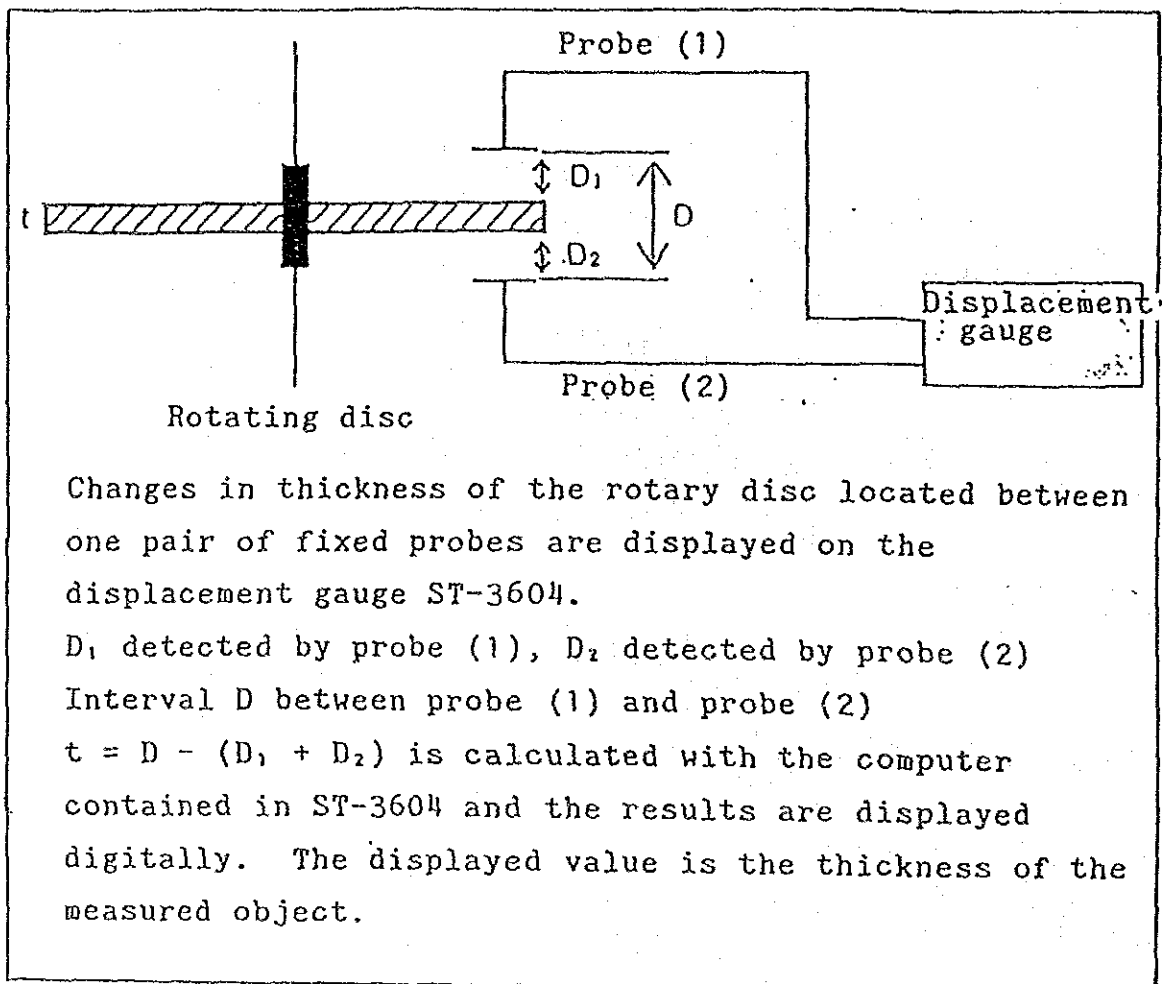


図3.1.30 金属板の厚さ測定法⁴¹⁾

れ特定のイオンに応答する。主要部はイオン選択性膜であり、測定対象イオンの濃度によって膜電位が変動する。つまり、イオン選択性膜の膜電位によってイオン濃度が測定される。

イオンセンサーの主な構成例を 図3.1.31と32に示す。通常は、参照電極、内部基準液、イオン選択性膜によって構成される。金属とイオン選択性膜が直接接続され、内部基準液がないものもある。参照電極としては、飽和カロメル電極（SCE）や、銀・塩化銀電極が用いられる。

イオンセンサー内部の参照電極と外部の参照電極との電位差が、膜電位に相当する。外部の参照電極を組み入れて、センサーを一本化したタイプもある。また温度補償用に、サーミスターを組み込む場合もある。

ガラス膜や液膜タイプのイオンセンサーの内部抵抗は 数MΩ～数100MΩ である。難溶性塩固体膜タイプでは、1MΩ 以下のものもあるが、 $10^{12}\Omega$ 以上の入力インピーダンスのエレクトロメーター（電位差計）があれば、全てのイオンセンサーに利用できる。0.1 mV まで読み取れるエレクトロメーターが望ましい。

測定液の攪拌はマグネチックスターラーなどで行う。気泡が発生しないように注意する必要がある。スターラーと測定容器の間に断熱用のプラスチック板を置いたり、あるいは測定容器を恒温にすることなども、考慮する必要がある。

測定対象イオン別に主な市販イオンセンサーを表3.1.8に示す。イオンセンサーの出力を分析する方法には検量線法、標準添加法、電位差滴定法等がある。検量線法は、測定対象のイオンについて標準溶液によって検量線を作成しておき、イオンセンサーの出力と比較してイオン濃度を求める方法で、最も簡便に行える。イオン強度が小さく、活量係数が1と見なせる場合には、測定値からイオン濃度を算出できる。標準添加法は、試料溶液中の測定対象成分を一定量だけ増減し、センサー出力の変化から濃度を求める。電位差滴定法は、イオンセンサーを滴定終点の指示電極に用いて、電位差滴定を行うものである。

2) 発生水素量の測定

酸性液中では腐食によって発生する水素量を測定することによって金属の腐食量を求めることができる。このような環境の腐食性をモニターする場合には、薄肉

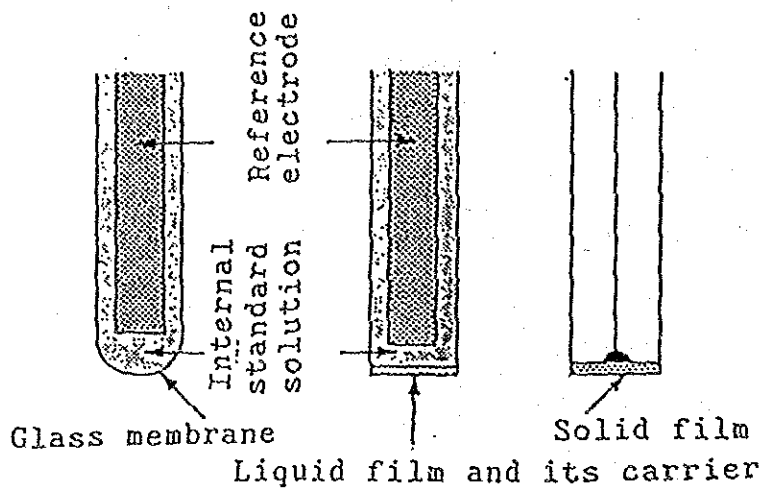


図3.1.31 イオンセンサーの構成⁴³⁾

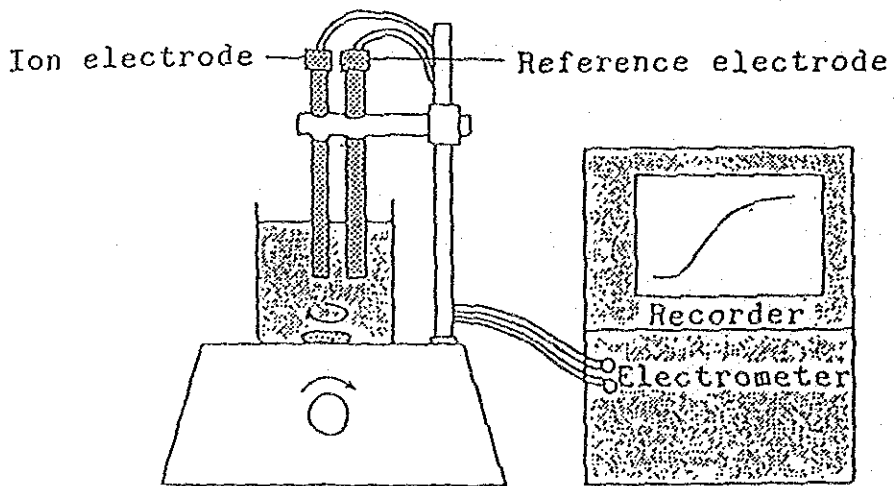


図3.1.32 イオンセンサーの測定システム⁴³⁾

表3.1.8 主な市販のイオンセンサー⁴³⁾

Measured ion	Measuring range	Major interfering component	Measured ion		
			ion	Measuring range	Major interfering component
H ⁺	0~10 pH		CN ⁻	1~7 pCN	I ⁻
Na ⁺	0~5 pNa	H ⁺ , NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺	S ²⁻	1~6 pS	Ag ⁺ unable to coexist
K ⁺	0~6 pK	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺	F ⁻	1~6 pF	OH ⁻
Li ⁺	0~5 pLi	H ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺	NO ₂ ⁻	0~5 pNO ₂	I ⁻ , SCN ⁻ , MnO ₄ ⁻
NH ₄ ⁺	0~6 pNH ₄	K ⁺ , Rb ⁺ , H ⁺	Ca ²⁺	0~6 pCa	Zn ²⁺ , Fe ²⁺
Ag ⁺	0~7 pAg	S ²⁻ unable to coexist	Ba ²⁺	0~5 pBa	H ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Sr ²⁺
Br ⁻	0~6 pBr	CN ⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	Cd ²⁺	0~6 pCd	Fe ²⁺ , Tl ⁺ , Rb ⁺ , Mn ²⁺
Cl ⁻	1~5 pCl	CN ⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Br ⁻			H ⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺
I ⁻	0~7 pI	CN ⁻	Cu ²⁺	0~6 pCu	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Fe ²⁺

表3.1.9 Corrosion rate in Units 1 and 2 when iron is added (mpy)⁴⁸⁾

Test specimen	Condensed water	Linear polarization resistance method						Electrical resistance method Flow rate .1~8 ft./min. Unit 1 Unit 2
		Unit 1			Unit 2			
		Flow rate of condensed water (ft./sec.)						
		1	8	.8	1	8	8	
		Iron catalyst added						
not added	not added	added	not added	not added	added			
AISI 304	High temp	0.1~0.3	0.2~0.5	0.4~2.0	0.04~0.1	0.2~0.5	1~11	0.5~2.5
AISI 316	High temp	0.1~0.3	0.1~0.3	0.3~1.2	0.1~0.2	0.2~0.8	1~12	0.4~2.5
AA 6061	High temp	0.05~0.2	0.1~0.5	0.05~0.1	0.04~0.1	0.1~0.8	0.4~2	0.1~0.6
AA 3003	High temp	0.05~0.2	0.1~0.4	0.1~0.6	0.04~0.08	0.2~0.6	0.2~0.8	0.1~0.4
AISI 316	Low temp	0.02~0.06	0.02~0.04	0.04~0.1	0.02~0.06	0.05~0.08	0.05~0.2	<0.1

の鋼管から成る水素プローブ（図3.1.33）を用いる。水素プローブには圧力型と真空型があり、前者ではプローブの腐食によって発生した水素原子が鋼中を拡散し、管内面で再結合して水素分子になった時に発生する圧力を水素ゲージで測定するのに対し、後者では鋼中を透過した水素原子を真空中でイオン化させ、その反応電流を測定する。

実プラントでの炭素鋼腐食表面での水素含量と超音波肉厚測定機により求めた腐食速度の関係を図3.1.34に示す。

3) ICP分析

誘導結合高周波プラズマ（inductively coupled plasma, ICP）放電で励起された原子やイオンの外側電子が低いエネルギー準位に再び遷移するとき発する光を測定する。スペクトル線の波長位置から定性分析、強度から定量分析ができる。溶液試料に適用し、高感度である上に低濃度から高濃度まで多くの元素の同時定量ができる。通常の発光分析装置の基本構成は図3.1.35のようであるが、ICP発光分析装置では発光装置と試料電極の代わりに図3.1.36の放電管（トーチ）と高周波電源、アルゴンガス、試料容器、噴霧器などを備え、測光は光電的に行う。

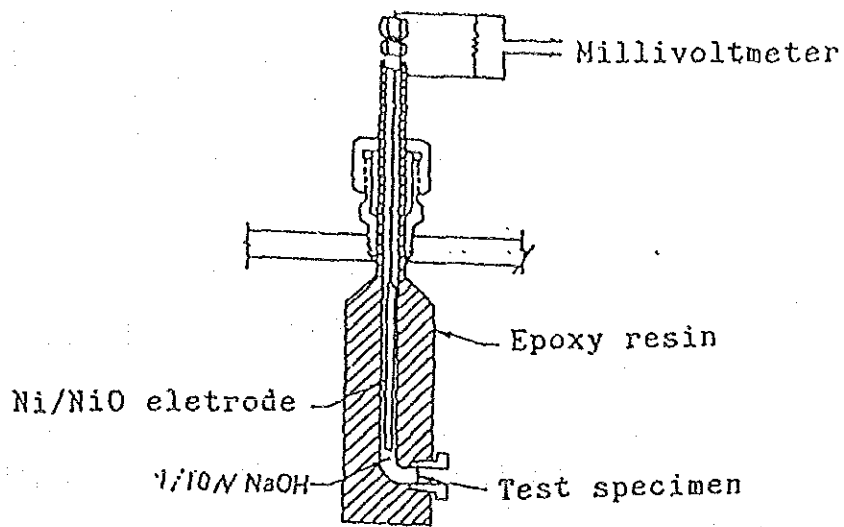
e) 直接観察法

バンドルファイバを用いたファイバーイメージスコープや小型カメラを用いた、管路内の直接観察も可能である。図3.1.37は、最近開発された超小型産業用カメラである。直径 12 mm、長さ 35 mm 重さ 7g と報告されている。最大 10 m まで制御部と分離する事ができる（松下通信工業製）。

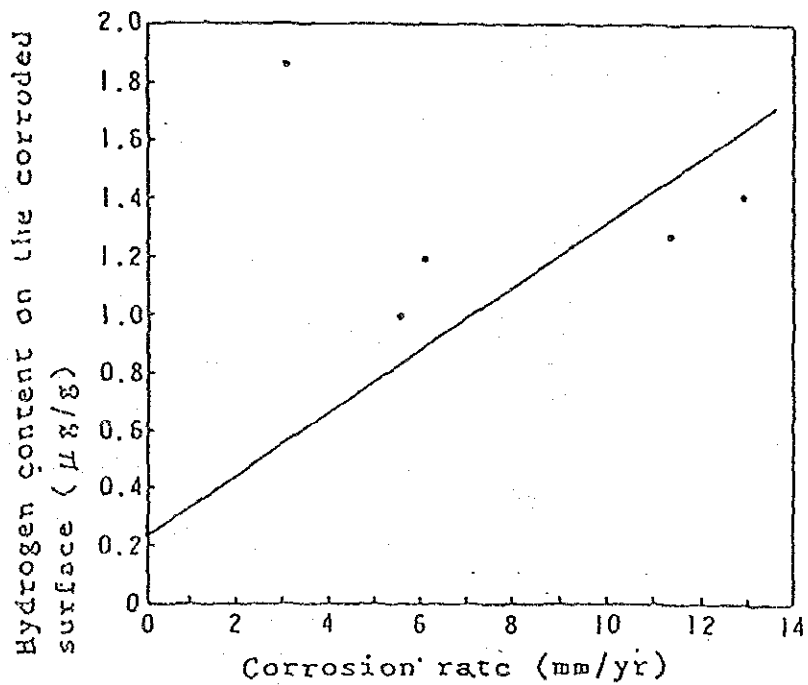
(2) 電気化学的測定法^{5), 47-54)}

a) 電極電位測定法

自然腐食電位の測定は腐食の電気化学測定の基本であり、実験室的にはほとんど例外なく実施される。電極電位の測定は被測定対象からエネルギーをとる必要がなく、刺激を与える必要もないので、測定のため系を乱すことがない。よって、モニタリングには理想的な測定法である。電極電位のみ情報では通常、腐食速度の定量化などの直接的情報とはなり得ないが、その系の分極特性があらかじめ



☒ 3.1.33 Hydrogen probe ³⁸⁾



☒ 3.1.34 Relationship between hydrogen content on the corroded surface and corrosion rate determined by the supersonic thickness measuring equipment at an actual plant(carbon steel) ⁴¹⁾

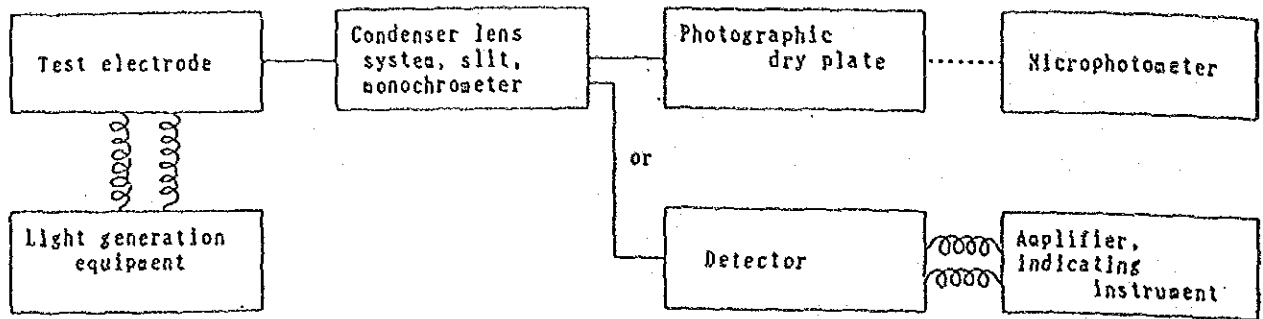


図3.1.35 発光分析装置の基本構成⁴⁵⁾

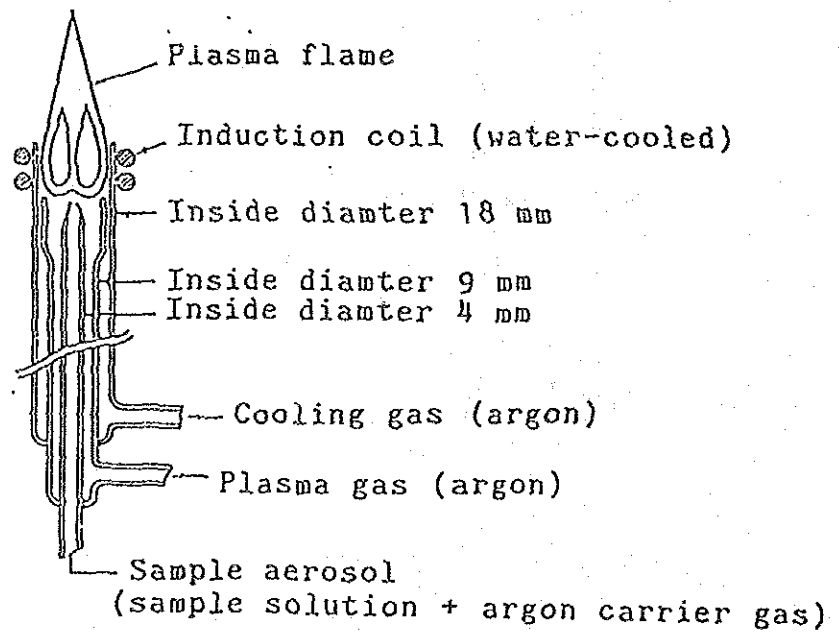


図3.1.36 ICP発光分析装置の放電管⁴⁵⁾

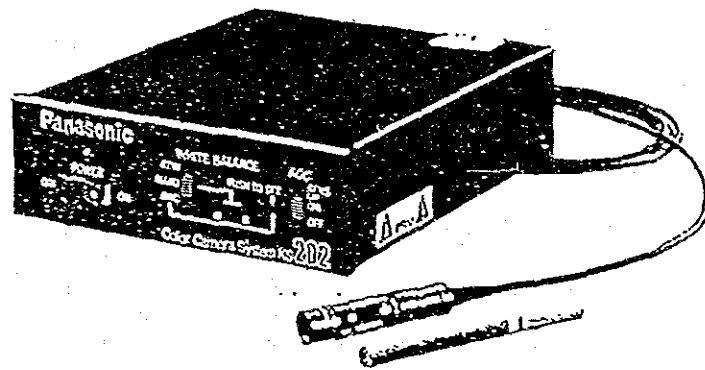


図3.1.37 超小型カメラの外観⁴⁶⁾

測定されていれば、これのみで相当有用な情報となる。(腐食の状態あるいは腐食速度が推定できる可能性がある。)特に不動態金属の腐食状態が活性態、不動態のいずれにあるか、また局部腐食が発生、あるいは成長しうるか否かなど、極めて電位依存性の大きい腐食形態のモニタリングには大変役立つ。また、Pourbaix-Diagram から金属は不活性態、活性態、不動態いずれかの領域が明らかであるから、与えられた環境について規制すべき状態の電位領域がわかり、必ずしも腐食速度を求めなくても電位規制によって腐食反応を制御できることにもなる。

現場での腐食試験法として自然電位測定は、装置が最も簡単で、操作保守ともに容易であり、非破壊で長時間連続測定が行えるところに利点がある。

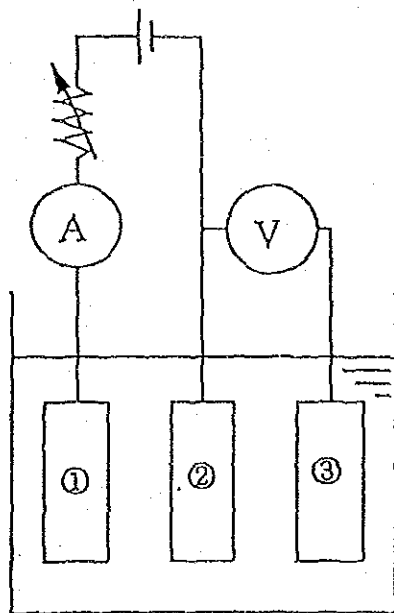
ステンレス鋼に代表される不動態金属の孔食、すきま腐食、応力腐食割れなど塩化物局部腐食は、それぞれ発生および成長過程にこれが可能か不可能かの境界を決める臨界電位が存在する。臨界電位は現場より採取したプロセス液を用いて実験室的に測定でき、実装置での自然腐食電位と比較すれば、これらが起こりうるか否かをプラント運転中に判断できる。

自然腐食電位の測定は、測定対象の機器を試料電極とし、この中に設置した照合電極との間の電位差を電位差計で測定、記録すればよい。(図3.1.38)

照合電極としては、飽和甘こう電極、銀-塩化銀電極、銅-硫酸銅電極などがあげられる。これらの中から環境中のおもなイオン種およびpH、温度、圧力などを考慮して選択する。電極は内部液が二重になっているダブルジャンクション型が高精度を保つ上で都合がよい。ガラス製の電極を装置壁に取り付けるにはテーパー付きのゴム製Oリングを用いてリーク防止と電極の保護を図る。内部の条件によっては金網や孔あきの金属板などの保護カバーを考える。

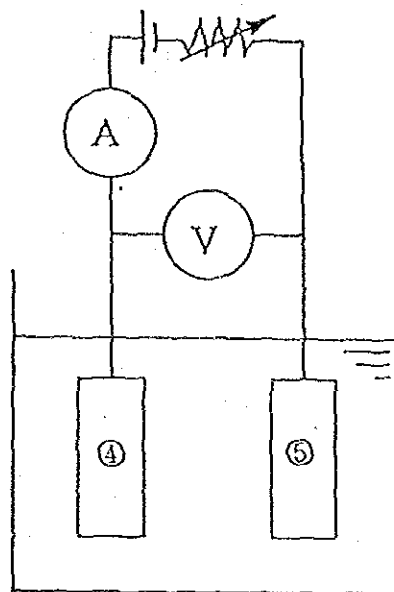
より過酷な条件になると液体を保有するガラス製の電極は使用できず、固体電極が必要になる。例えば、塩化物環境中なら銀-塩化銀電極を裸で使用したり、金属単体の腐食電極を利用するなどの方法がとられる。後者の例として、海水環境で多用される純亜鉛電極がある。これらは、正規の照合電極に比べ環境条件の変動の影響を受けるので、事前の較正と測定中の変動幅の把握が必要であるが、電位の絶対値を厳密に知ることができなくても十分に目的は達せられる。

(a) Three-electrode method



- ① Counter electrode
- ② Test electrode
- ③ Reference electrode

(b) Two-electrode method



- ④ Test electrode
- ⑤ Test electrode

☒ 3.1.38 Electode system and measuring apparatus ³⁹⁾

高圧環境下での現場電位測定は一層困難である。この場合照合電極を高圧系内に置くか、外の常圧部に置くかの二つに方法は別される。

b) 分極曲線測定法

水溶液中における金属の腐食は電気化学反応により進行するので、電気化学的な腐食速度の測定は、短時間で測定できる、腐食速度の定量化が容易である、腐食速度の瞬間値を求めることができる、などの特徴を有し、極めて効果的な方法である。腐食速度は分極特性を測定することにより求められるが、これらには、比較的広い電位域の分極特性からターフェル線を外挿して求める方法や拡散限界電流から求める方法等がある。

電気化学的測定には、試料電極、対極、照合電極、電解槽、定電位電解装置などの電源および制御装置を使用する(図3.1.39)。対極にはアノード、カソードいずれの分極にも対応できるように白金を用い、対極で生ずる液性変化および発生ガスの影響を避けるためにガラスフィルターなどで測定室から隔離する方がよい。照合電極には甘こう電極、銀-塩化銀電極、銅-硫酸銅電極などを用いるが、測定溶液の電解質の種類に合わせて使い分ける。電解槽中に電極を配置するときの注意としては、試験電極上の電流分布がなるべく均一となるようにすること、溶液抵抗による分極電位の測定誤差を小さくするようにキャピラリーの先端を近づけること等がある。

分極特性の測定には測定回路の内部抵抗を電解槽内の抵抗に比べて無限大にする定電流法と、無限小にする定電位法がある。一般には、市販の定電位電解装置によって定電位法により測定されることが多い。これは不働態化のように電位に対し電流が負の変化をする系でも正確に測定できるなど腐食系の測定に適していることによる。また種々の波形および変化速度を設定できる動電位装置と組み合わせて、過渡応答特性から定常状態までの分極特性が簡単に得られる。

電解槽に試験溶液を入れ、温度、雰囲気条件などの測定条件が整った後、試料電極を挿入し、直ちに自然腐食電位の測定を開始する。この電位が定常状態に達した後、カソード、次いでアノード分極特性を測定する。

●ターフェル線外挿法：活性化支配の腐食系においては、分極電流の対数と電位

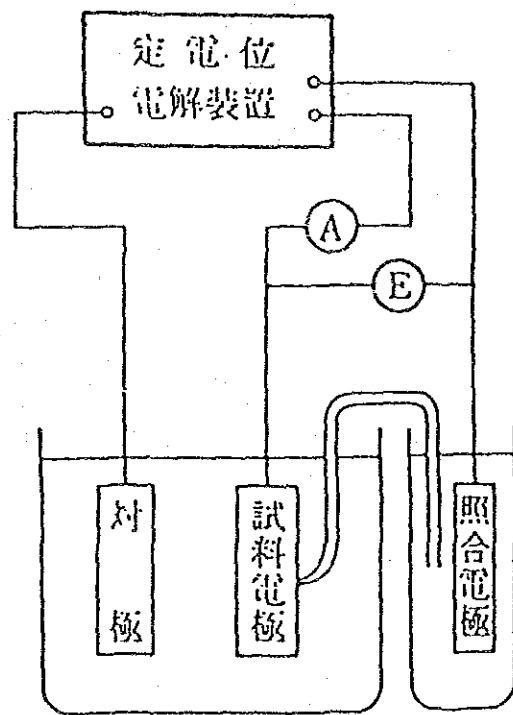


図3.1.39 定電位分極特性測定のプロック図⁵⁾

が直線関係を示す、この直線をターフェル直線というが、この直線を自然腐食電位に外挿して i_{corr} を求めることができる。この方法ではアノード、カソードいずれか一方のターフェル直線が得られれば、これと自然電位との交点から同様に i_{corr} を求めることもできる (図3.1.40)

$$i = I_{corr} \cdot \exp(2.3 \cdot \Delta E / b)$$

● 拡散限界電流から求める方法：溶存 O_2 の存在する中性溶液中の鉄などにみられる拡散限界電流を測定する。この場合、限界電流が腐食電流に一致する (図3.1.41)。

● 不動態保持電流から求める方法：不動態状態にある金属では不動態保持電流が腐食電流に一致する。

c) 分極抵抗法

分極曲線を測定してターフェル線を外挿する方法は、実験室において電極反応機構の解析に最も多く応用されているが、「直線部分」を得るために腐食電流の1,000倍にもおよぶ電流を長時間流す必要があるため腐食界面を破壊してしまうなど、モニタリング手法としては難点が多い。よって、よりモニターに適した方法が提案されている。

1) 微小分極法 (直流法)

自然腐食電位付近の微小分極域 (~ 20 mV) において分極電流 ΔI と分極電位 ΔE が直線関係を有し、分極抵抗 $\Delta E / \Delta I$ が i_{corr} に逆比例することを利用する。

$$i_{corr} = K \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

通常はターフェル係数を求める代わりに重量減測定などより腐食電流を求めて比例定数 K を決め、非定常測定の ΔE 、 ΔI の関係から腐食速度を求める方法がとられる。

測定には、3電極法と2電極法がある。3電極法は、実験室において通常照合

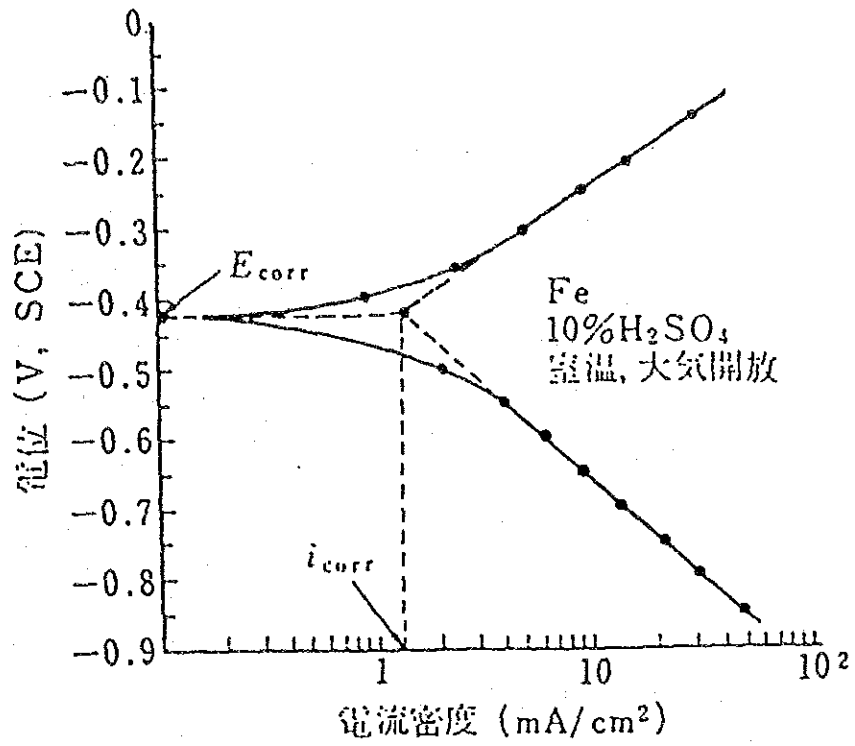


図3.1.40 ターフェル外挿法による腐食電流の測定例⁵⁾

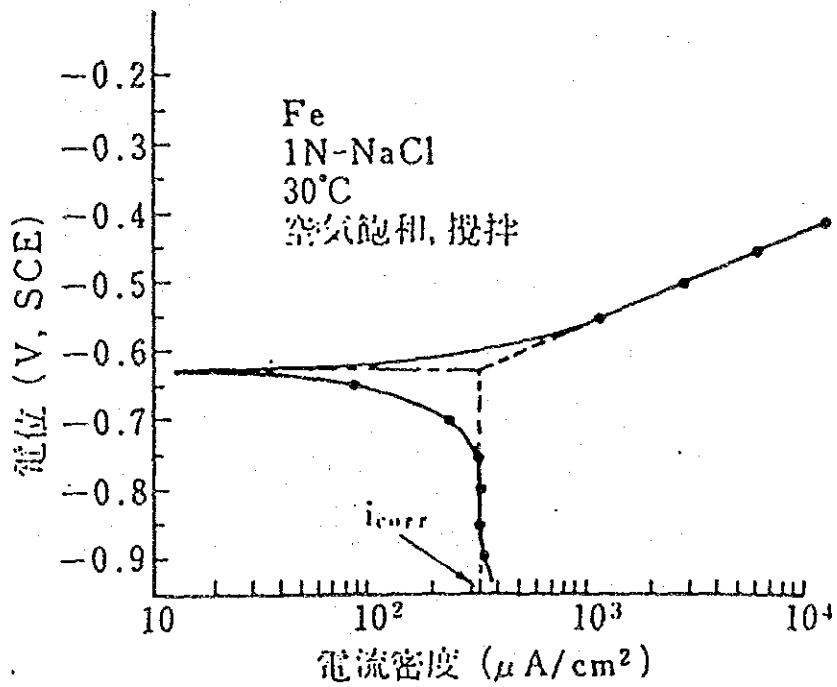


図3.1.41 拡散限界電流からの腐食電流の測定例⁵⁾

極に飽和カロメル電極、対極に白金電極を用い試料極の自然電位近傍での分極曲線直線性を試験した後、その範囲内での1点測定で分極抵抗を求めるのに使われる。現場用のモニター計では3電極とも試料極と同形・同大・同材料の電極を用いたプローブを使うことが多い。2電極法は、照合極と対極の役割を兼ねた電極と試料極で構成され、2電極は同形・同大・同材料である。(図3.1.42)

市販されている実用計器としては次のようなものがある。a. Corrosion Rate Meter (Petrolite Corp.) すべて3電極法を採用している。定電流あるいは、定電位法の PAIR 法で測定し mpy でメーターに指示する。b. Corrator (Magna Corp.) 1種を除き2電極プローブを用いて直接法を採用している。c. R G Y 試験器 2個の試料極の浴電圧を0より一定速度で変化させ浴電圧・電流曲線を求め、曲線の原点における勾配を比較する。浴電圧の小さいところでは曲線に直線性があるので動電位2電極法といえる。測定装置(コロライザー、光明電気KK)では、0-1.5 V スイープさせて曲線が測定され、0-40 mV の小範囲をスイープして腐食速度が測定できる。d. 金属腐食速度迅速評価装置(東芝総研化学材料研究所)

直線分極法により求めた腐食速度とその他の手法により求めた腐食速度との関係を示す実験データの例を表3.1.9~表3.1.12に示す。

2) 交流インピーダンス法

交流法は、電気化学における非定常法の代表的な一つである。測定は交流に対する定常値を用いるために解析や測定はそれほど困難でない場合も多い。しかし、そのため誤った結論を下すこともある。

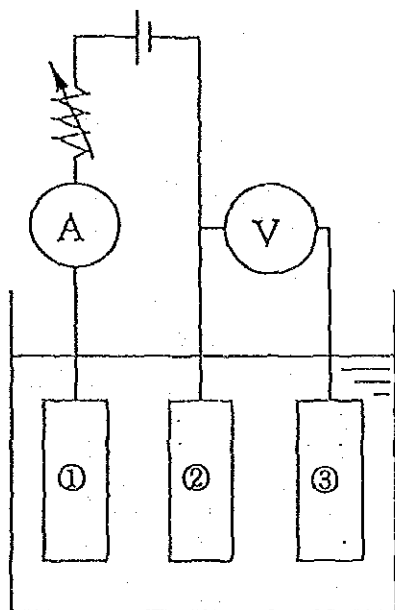
$E = E_{\text{corr}}$ における定常電流-電位曲線の勾配は、分極抵抗 R_p に対応する。交流法による測定は、 E_{corr} での電流-電位曲線の微分値 $(di/dE)_{E=E_{\text{corr}}} = 1/R_p$ を求めようとするものである。各周波数におけるインピーダンス Z_{cell} を測定し、周波数をパラメータとして複素平面に表示すると、図3.1.43、44のような等価回路を用いて R_p を求めることができる。

$$(Z' - R_{\text{sol}} - R_c/2)^2 + (Z'')^2 = (R_c/2)^2$$

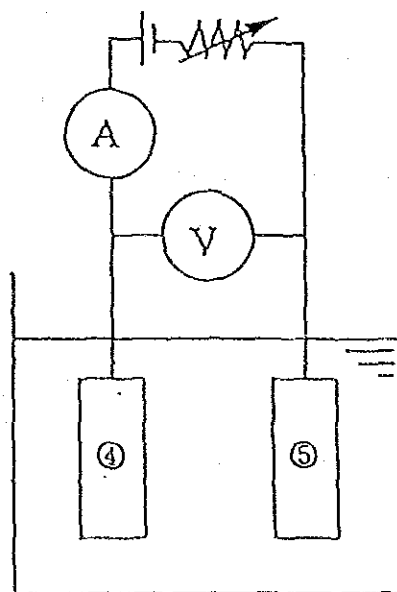
測定は試料極を定電位分極した場合はポテンシオスタットの設定電位に交流電

(a) Three-electrode method

(b) Two-electrode method



- ① Counter electrode
- ② Test electrode
- ③ Reference electrode



- ④ Test electrode
- ⑤ Test electrode

图 3.1.42 Electrode system and measuring apparatus ³⁹⁾

表 3.1.10 Results obtained in industrial cooling water system using a general-purpose corrosion rate indicator ⁽⁹⁾

No.	Plant	Processing system	Processing standard		Corrosion rate (mpy)		Period
					Test specimen	Meter reading	
1	Glycol plant	Chromate system	CrO ₃	8~12ppm Ca 600ppm, max	2.0~6.0	1.0~9.0	12 months
2	Oil refinery plant	Chromate system	pH	8.5 max CrO ₃ 10~15ppm Ca 600ppm, max	1.0~9.0	2.0~15.0	8
3	Oil refinery plant	Chromate system	CrO ₃	10~15ppm pH 7.5~8.0	1.0~3.0	1.0~3.0	9
4	Air conditioner	Chromate system No. 1	CrO ₃	80~120ppm pH 6.5~7.5	1.0~2.0	1.0~4.0	8
		Chromate system No. 2	CrO ₃	5~10ppm pH 8.0~8.5	2.5~8.0	1.0~6.0	1.5
		Chromate system No. 3	CrO ₃	45~50ppm pH 6.5~7.5	0.5~1.0	1.0~2.0	7
5	Gas cooler	Non chromate system	Total PO ₄	8~10ppm H alkalinity 30~50ppm	0.5~2.0	1.0~2.0	4
6	Cold drawing	Non chromate system	Ortho PO ₄	2~4ppm pH 7.5~8.0 Ca 300 max	5.5~8.0	4.0~11.0	3
7	Engine test sand	Non chromate system	Total PO ₄	6~10ppm pH 6.5~7.5 Soft water supply	6.0~7.0	5.0~10.0	6
8	Furnace cooling	Non chromate system	Total PO ₄	4~6ppm pH 7.5~8.5 Ca 400ppm, max	6.0~10.0	4.0~9.0	4

表3.1.11 Comparison of corrosion rate at actual plants.⁵⁰⁾

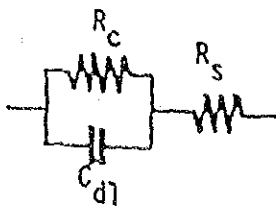
Inhibitor	Corrosion rate (mpy)	
	Test specimen	Linear polarization method
Chromate system	1.4	1.3
Low chromate system	3.0	3.3
"	3.0	2.9
"	10	12.1
Non chromate system	10	11.4
"	4.5	3.6
"	5.8	8.8
"	6.7	5.4
"	10	11.7
"	6.5	5.5
"	7.2	2.9
"	5.8	3.1
"	5.5	2.7
"	6.7	5.8

表 3.1.12 Comparison of corrosion rate determined from linear polarization resistors and that of immersion test specimens at different places of a scrubber(carbon steel, stainless steel)(after P.A.Burda)⁵¹⁾

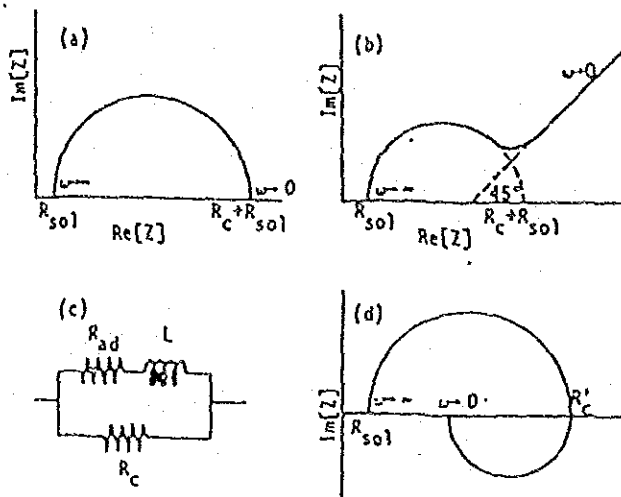
Test specimen location	A ₀							
	One day				Six days			
	Weight loss (g)	mpy	Meter reading	Proportional constant of probe (Ksp)	Weight loss (g)	mpy	Meter reading	Proportional constant of probe (Ksp)
On a demister (83 in. above H.B.)	0.04380	0.064	0.40	0.16	0.08100	0.025	0.49	0.05060
	0.04600	0.084	0.34	0.25	0.03680	0.011	0.28	0.0395
	0.17650	0.32	0.31	1.042	0.54200	0.17	0.23	0.70800
	A ₁				A ₂			
	Four days				Seven days			
	Weight loss (g)	mpy	Meter reading	Proportional constant of probe (Ksp)	Weight loss (g)	mpy	Meter reading	Proportional constant of probe (Ksp)
Below a demister (83 in. above H.B.)	0.03310	0.015	0.44	0.3450	0.08230	0.022	0.72	0.02990
	0.01950	0.0089	0.28	0.03180	0.10950	0.052	0.64	0.08190
	1.93	0.88	0.27	3.27	0.0076	0.00070	0.18	0.03860
Reaction tank (Spray water)					0.29570	0.078	24.7	0.00314

* Erosion H.B.: marble bed
 1131655 A₀, A₁, A₂ - Test conditions

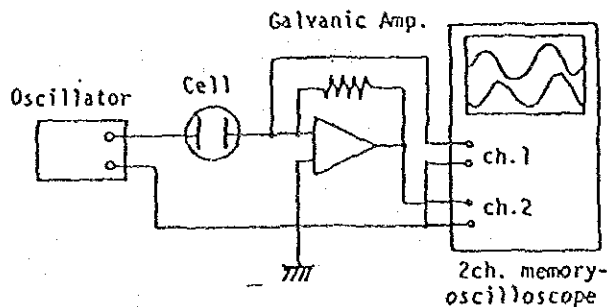
Test period: 20 days



☒ 3.1.43 Equivalent circuit of corroding electrode ⁴⁷⁾



☒ 3.1.44 Impedance locus chart of various corrosion reactions ⁴⁷⁾
 Equivalent circuit (c) of reaction resistance when (a), (b), (d) and inhibitor are included.



☒ 3.1.45 Example of measurement circuit for AC method using 2-electrode method ⁴⁷⁾

圧を重畳する。腐食電位では2電極法による簡便な方法も可能である。(図3.1.45) 振幅比、位相差を求めるには、ロック・イン・アンプが使われる。

種々の金属と環境下において交流インピーダンス法により計測した腐食速度と重両減少との関係を示すデータの一例を図3.1.46に示す。

3) クロースタット法

クロースタット法とは、ポテンシオスタット法およびガルバノスタット法が各々電位および電流を規制する手法であるのに対し、電気量(クーロン)を規制する手法の意である。これは、試料金属の電気二重層に外部電源を用いて微小な電荷を与え、それによってシフトした電位が元に戻る過程を測定するもので、これによって分極抵抗 R_p が求まり、 i_{corr} が求まる。

測定には 図3.1.47 のような装置を用い、過程を過電圧-時間曲線としてシンクロスコープあるいはデジタルメモリに記録する。

クロースタット法により求めた腐食速度因子と従来法により求めた腐食速度因子との関係を示す実験データの例を表3.1.13にまとめた。両法の値は比較的よく一致しており、クロースタット法の有用性が示唆される。

4) カレントインターラプト法

矩形波定電流発生装置により、正負対称、デューティーレシオ1の矩形波定電流を腐食系に印加し、これに対する電位応答をヘッドアンプによりバイアス、拡大した後レコーダーに記録する。測定は電位応答がほぼ定常になる 0.01 Hz の印加電流によって行う。別に 100 Hz の矩形波定電流を印加し鋭い立ち上がり部分から液抵抗分を求め、前者の電位応答 ΔE_{p-p} から液抵抗分 ΔE_s を除くことによって分極抵抗 R_{corr} を求める。(図3.1.48、49)

$$R_{corr} = \frac{\Delta E}{2 \Delta I} - S = \frac{\Delta E_{p-p} - \Delta E_s}{2 \Delta I} - S$$

表3.1.13

Relationship between corrosion rate factors determined by the coulostatic method and by the conventional polarization resistant method. ⁽¹⁾

Measuring system (Metal, test solution)	T ² hr	Coulostatic method					Conventional method			
		C _i μF/cm ²	β _a mV	β _c mV	R _p Ωcm ²	i _{corr} μA/cm ²	β _a mV	β _c mV	R _p Ωcm ²	i _{corr} μA/cm ²
Pure iron 1N H ₂ SO ₄ (Oxygen removed by N ₂)	4	39.2	65	115	89	200	52	138	99	170 ^{*1}
Carbon steel distilled water (SS4)	91	74.9	76	63	2.5 × 10 ³	6.0				
	259	127	57	50	1.4 × 10 ³	8.2				10.6 ^{*1}
Carbon steel 1N H ₂ SO ₄ (SB46)	2	216			7.9		51	128	5.6	2.8 × 10 ⁻¹¹
SUS304, 1N H ₂ SO ₄	28	55.0			430 × 10 ³	5.1 × 10 ⁻¹			540 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁻² *1
	54	50.4			610 × 10 ³	3.6 × 10 ⁻¹			720 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁻²
SUS304, 10% FeCl ₃	2	41.0			1.4 × 10 ³					
	19	39.2			1.4 × 10 ³					3.1 × 10 ⁻¹¹

Unless otherwise specified, measurement was performed under open atmosphere.

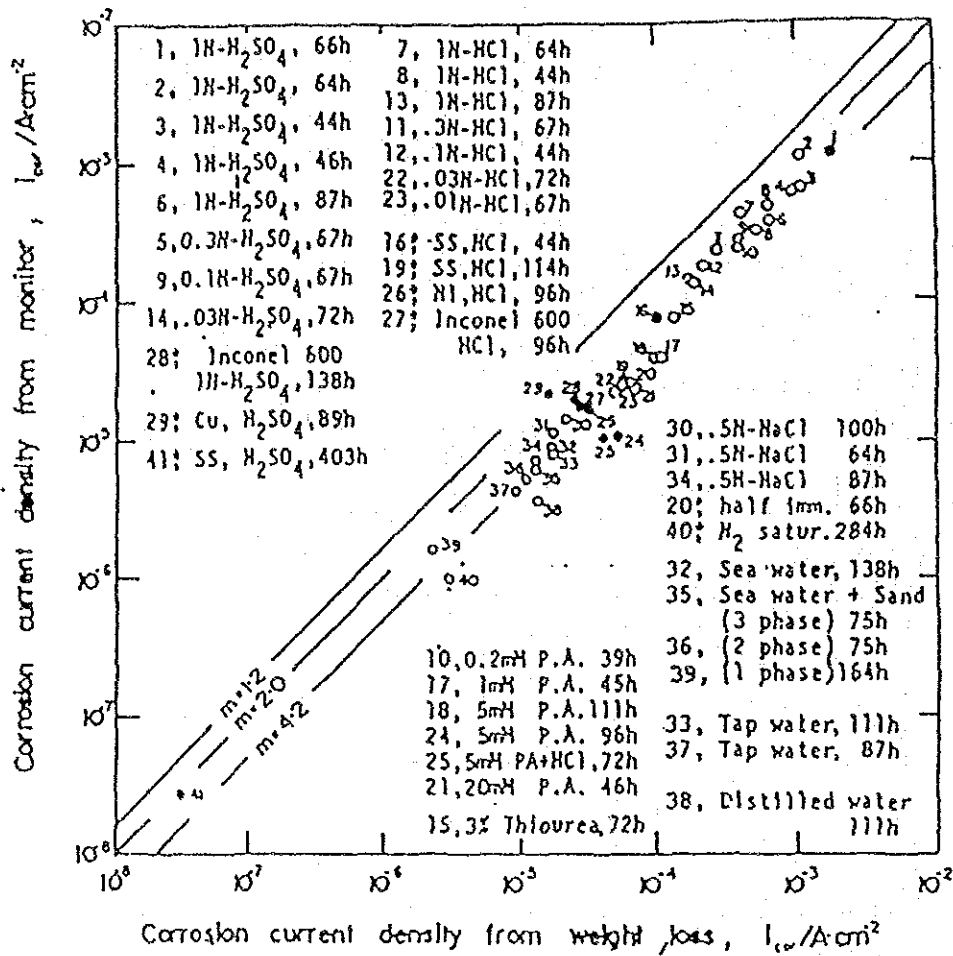
*1 Immersion time

*2 from polarization curve

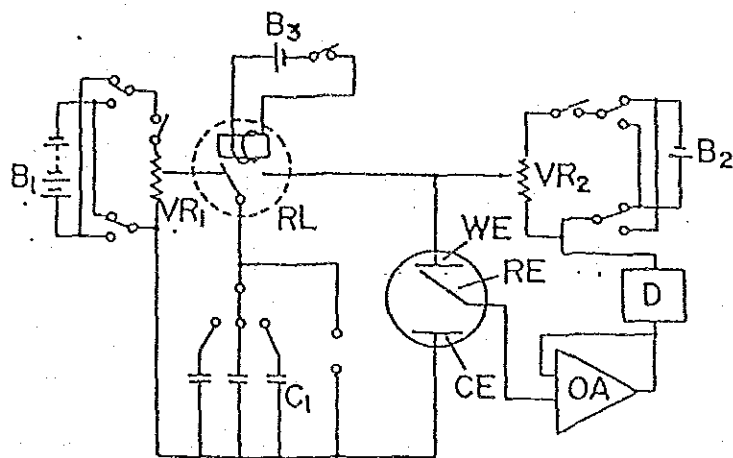
*3 Weight loss method

*4 Calculated from passivity holding current in +0.48V vs. SCE (β_{...})

*5 Weight loss method (let β_a = 90 mV, ...)



☒ 3.1.46 Relationship between monitored corrosion rates by the AC impedance method and corrosion losses of various metals under various environments.⁴⁷⁾



3.1.47 Block diagram of coulostat equipment
 WE: test electrode, RE: reference electrode,
 CE; counter electrode, OA: operational
 amplifier, D: voltage recorder, C₁: condenser
 to provide charge to WE

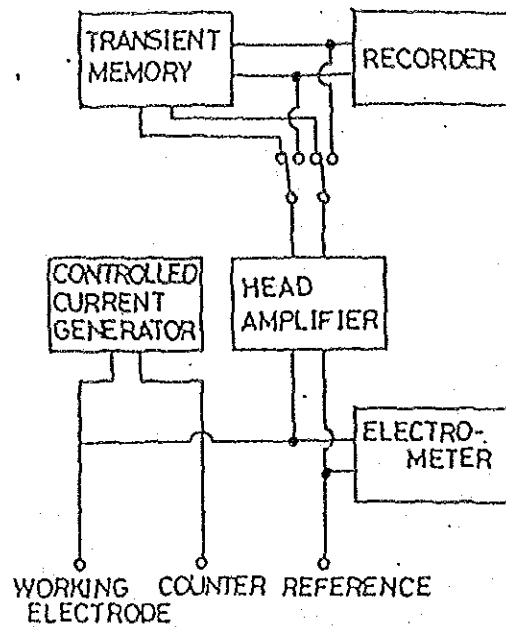


图 3.1.48 Block diagram of polarization resistance measuring apparatus ⁵⁴⁾

H. Asakura, K. Yoshida, H. Ishibashi: Proceedings of Symposium on Corrosion/ Anti-corrosion (Japan Society of Corrosion Engineering), p.148. Spring, 1979.

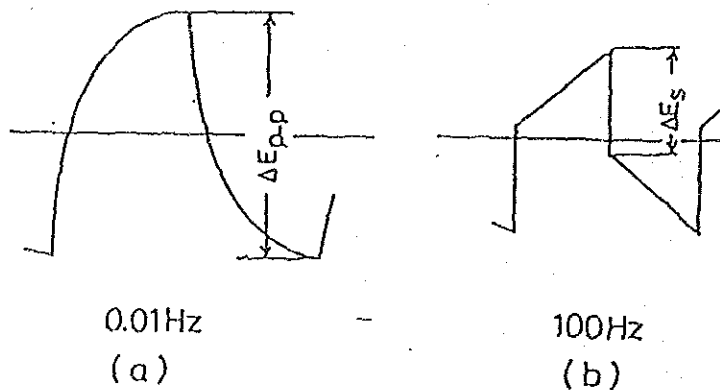


图 3.1.49 Typical potential response waveform ⁵⁴⁾

3. 1. 3 実機レベル試験設備

一般にプラント用材料の選定の際には、実機あるいはパイロットプラント内に試験片を設置して、その耐食性を確認することが望まれる。

日本におけるMSF海水淡水化プラントの伝熱管用材料開発のために、1967年度に茅ヶ崎の東京工業試験所海水淡水化臨海研究施設にループテスト及びフィールドテスト用試験設備が建設された。より高性能の実機レベル試験設備の設置計画を立案するにあたり、これらの設備とこのときの実験経過が参考になると思われるので紹介する。

(1) ループテスト⁵⁵⁻⁵⁷⁾

まず東京工業試験所のループテスト装置について述べる。このループテスト装置のフローシートを図3.1.50に示す。循環ループがA, B, Cと3系列あり、各ループのテストセクションは2本のチタン管で構成される。Cループには循環ブラインのpHを9程度の極端な環境条件に保持できるように水酸化マグネシウム種添加法の装置が付属している。運転変数は温度70~125度、流速1~3 m/sec、海水濃縮度1~2、pH4~7 (Cループは4~9)、溶存酸素10~200ppbである。ブライン補給率は5% (循環量5000 kg/hr に対し補給ブライン250kg/hr) で、多段フラッシュ装置における20~30%より少ない。

装置の構成材料は、低温部に主としてポリカーボネート等のプラスチック及び種々の有機質ライニング鋼、高温部にはチタンを主に用い、金属溶出によるブラインの汚染を最小限にとどめた。

次に試験片であるが、板状のものを図3.1.51に示す。寸法は30×60×2 mmで、1本のチタン管ホルダー中にテフロンを絶縁材として28個が2列に配置されている。なお、1971年度にA及びBループのブライン加熱器が伝熱管取り替え方式に改造された。その構造を図3.1.52に示す。1ループにつき17.3φ×t×1280 mm (t=0.3, 1.2) の伝熱管4本ずつ計8本がフェルール方式で装着され、伝熱状態に置かれた管材として、より実地に近い状態で試験された。

この装置による実験は1970年度に開始され、1972年度で終了するまで1 Run100

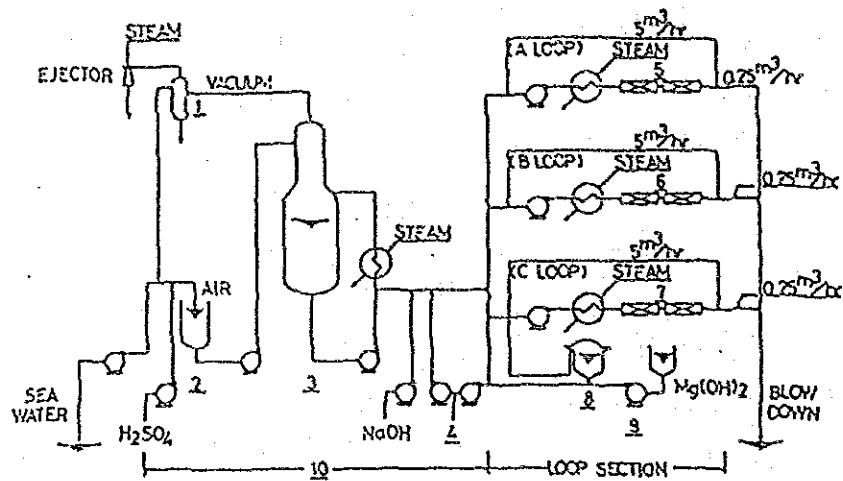


图 3.1.50

Simplified flow sheet of loop test plant.

1: barometric condenser, 2: decarbonator, 3: deaerator and concentrator, 4: O₂ saturated sea water, 5: test section A, 6: test section B, 7: test section C, 8: thickener, 9: alkali control section, 10: pretreatment section, 55)

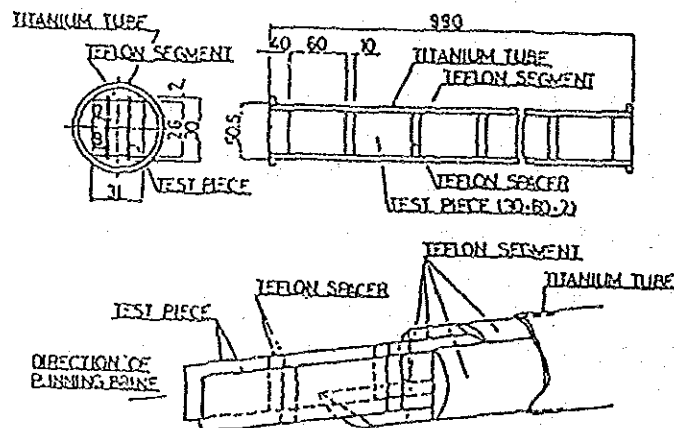
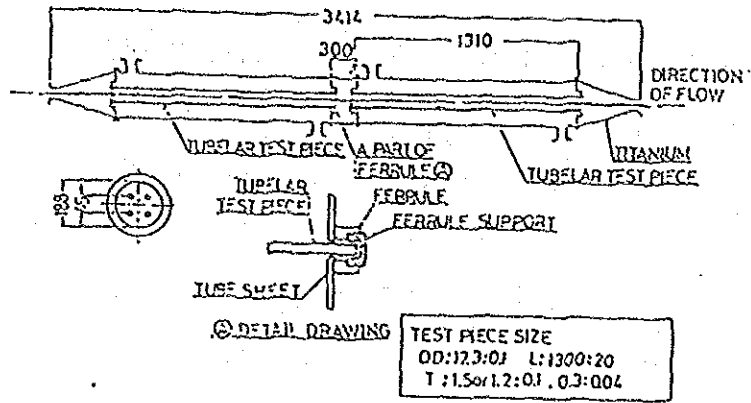
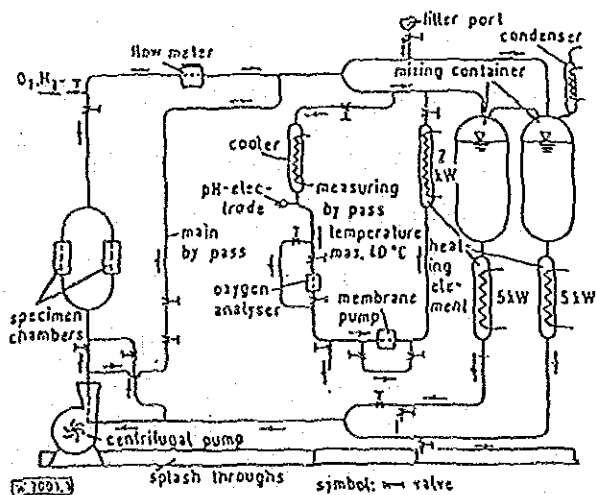


图 3.1.51

Test specimens and holder in test section of loop test plant. 55)



3.1.52 Test tubes in brine heater of loop test plant. 55)



Simplified flow sheet of the pilot test loop
Vereinfachtes Fließschema des Pilot-Prüfkreislaufs

3.1.53 Simplified flow sheet of the pilot test loop. 56)

0時間として合計 17 Runの試験が行われた。そして多数の材料について重量減による腐食速度、孔食やすきま腐食等の特性、スケールの付着速度等が求められ、それらの結果を参考に1971年度から始められたフィールドテストの伝熱管材料が選定された。

次に、ループテスト装置の別の例として、Mannerらの製作したガラス-P T F Eよりなる実験ループのフローシートを図3.1.53に示す。図3.1.54には詳しい説明図を示す。この装置での運転変数は、温度 40~120 度、流速 0~2 m/sec、pH 8.2 ± 0.2 、溶存酸素2~100 ppbとなっている。またこの実験で用いている試験片の形状を図3.1.55に示す。試験片保持具には、ガラス繊維強化エポキシ樹脂（図3.1.56）とガラス-P T F E（図3.1.57）の2種類が使われている。結果は、質量減少測定法及び電気化学的測定法で評価された。

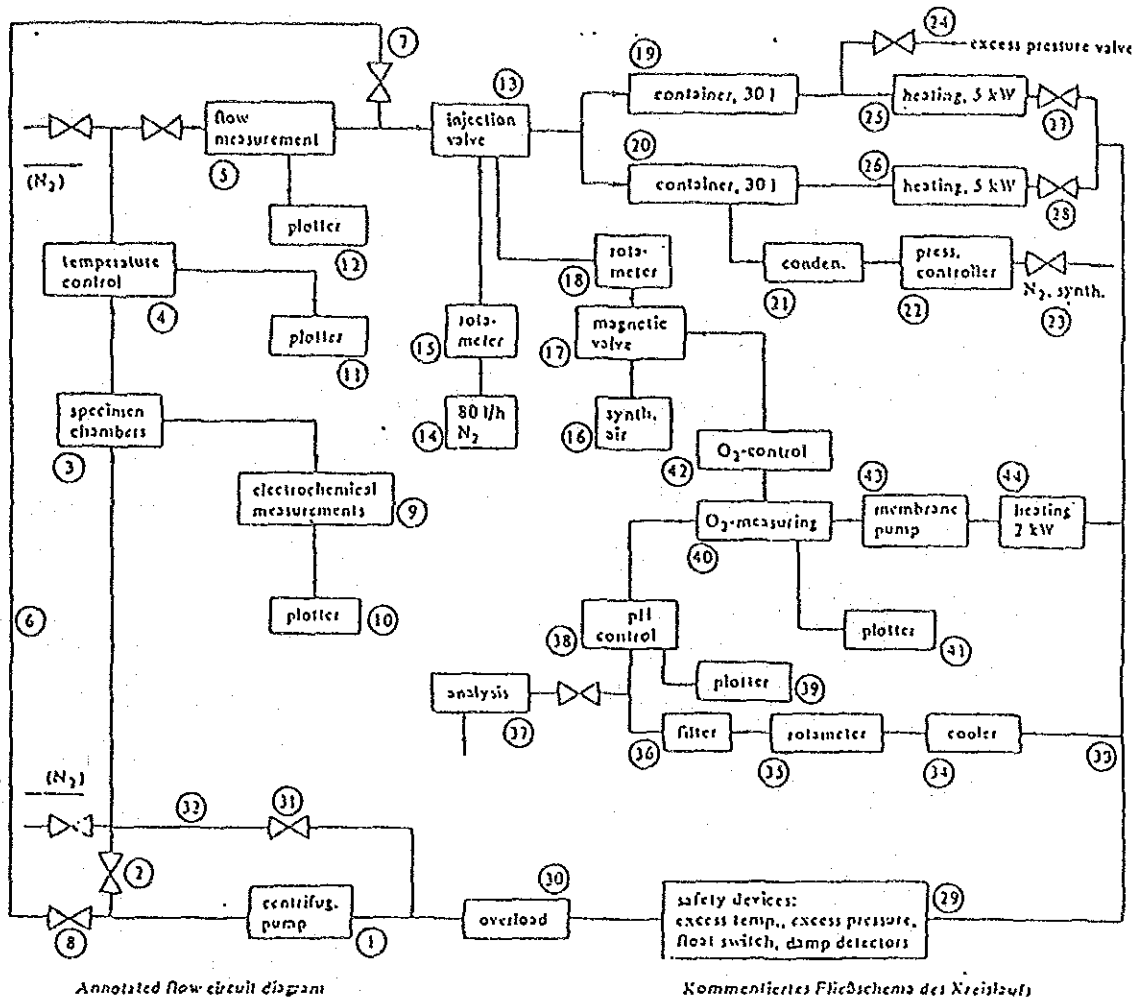
(2) フィールドテスト⁵⁵⁾

ループテストよりもより実機に近い条件下での実験例として、1970年度に臨界研究施設に建設され、1971年度より実験を開始し、1973年度で実験を終了したフィールドテスト装置を紹介する。

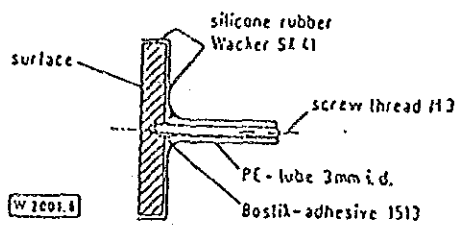
装置は、淡水生産量 $24 \text{ m}^3/\text{d}$ の短管式多段フラッシュ蒸発装置である。フローシートを図3.1.58、装置主要目を表3.1.14、装置全景を図3.1.59に示す。この装置にループテストの結果選定された材料による伝熱管を装着して（1回に約160本）実地に近い状態での試験が行われた。

装置の主要部はフローシートに示すように加熱器、熱回収部（4段）、熱放出口（2段）からなる。伝熱管試験装置としての特殊性から熱回収部と加熱器の伝熱管束としてAライン、Bラインの2系列が平行に配置され、両ラインで別種の管材料の試験あるいは運転条件を多少変えた試験ができるように計画されている。

供試管束はすべてフローティングヘッド方式をとり、各 Run ごとの伝熱管取り替えを容易にした。伝熱管の管板への取り付けは一般に拡管によったが、被覆材料ではフェルール方式をとった。装置全般の構成材料としては大型装置の実状を考慮して大部分炭素鋼、一部にステンレス鋼が用いられている。なおフローシー



3.1.54 Annotated flow circuit diagram. ⁵⁶⁾



3.1.55 Cross section of a coated specimen. ⁵⁶⁾

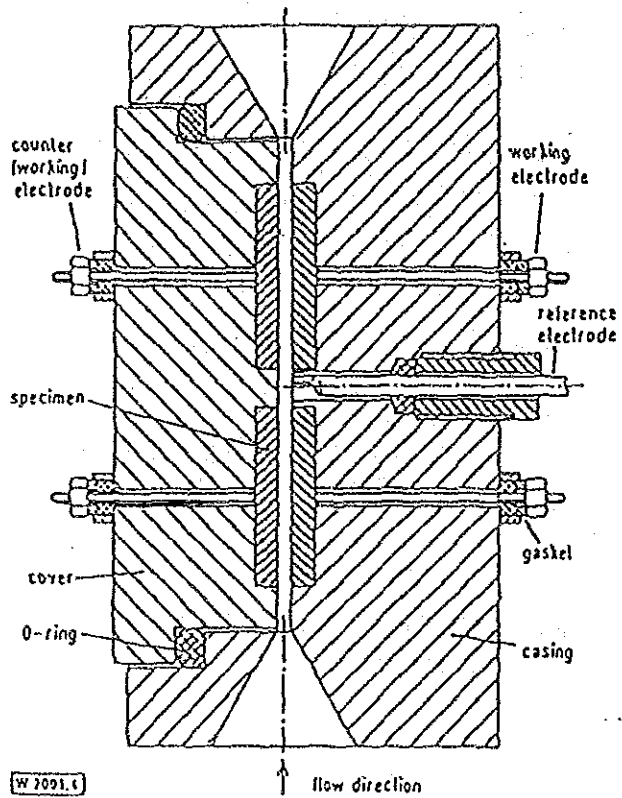


图 3.1.56 Specimen chamber constructed from glass and epoxy resin.⁵⁶⁾

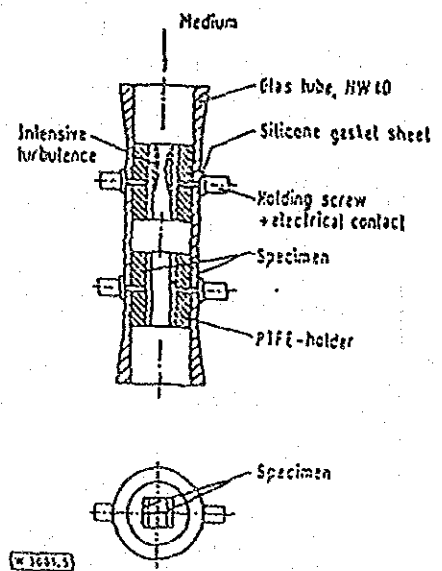
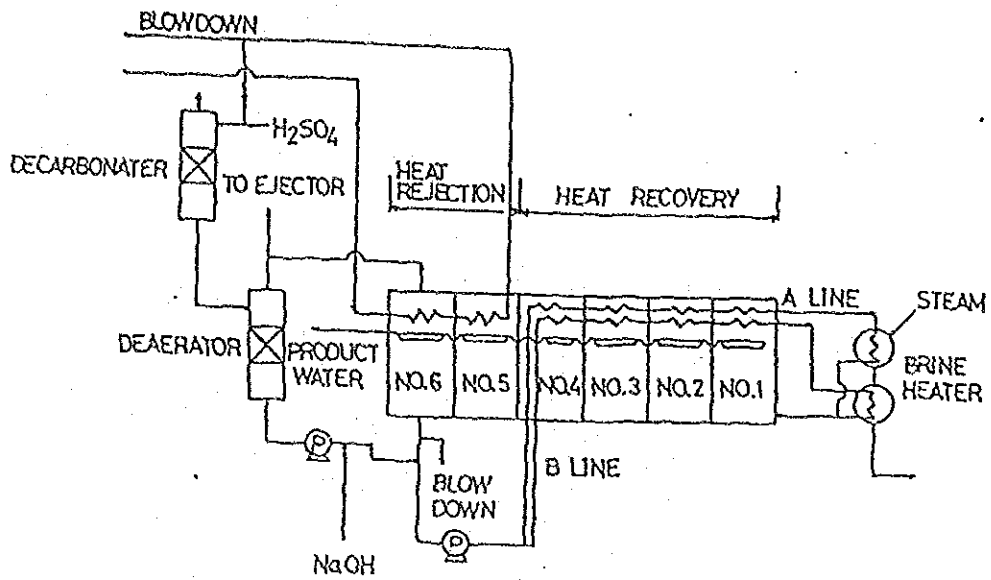
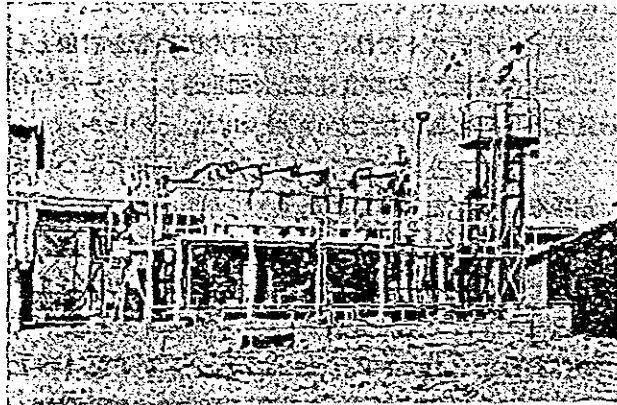


图 3.1.57 Specimen chamber constructed from glass and PTFE.⁵⁶⁾



☒ 3.1.58 Simplified flow sheet of field test plant. ⁵⁵⁾



☒ 3.1.59 Field test plant. ⁵⁵⁾

表3.1.14 Design parameter of field test plant.⁵⁵⁾

Unit	
Number of stages	heat recovery: 4 heat rejection: 2
Circulating brine requirement	7 m ³ /hr × 2
Sea water (make-up) requirement	2.4 m ³ /hr
Range of temperature (circulating brine)	120°C-67°C
Range of temperature (cooling water)	45°C-25°C
Velocity (in condenser tube)	1.8 m/s
Output, distilled water	1 m ³ /hr (24 m ³ /d)
Steam requirement	0.7 T/hr (10 kg/cm ²)
Brine pH	7
DO in brine	< 10 ppb
Performance	2 (kg-fresh water/kg-steam)
Tube bundle	
Size of tubes	: 19.05φ × 1 × 2,000-2,500 (brine heater) ferrous, 1: 1.5, nonferrous, 1: 1.2, 0.3 (Ti)
Type of tubes	: brine heater: 4 path × 2.5 m 1 (path consists of 6 tubes) heat recovery: 2 path × 2 m (1 path consists of 5 tubes) heat rejection: 2 path × 2 m (1 path consists of 12 tubes)
Number of bundle	: brine heater: 2 series heat recovery: 4 stage × 2 series heat rejection: 2 stages

トには脱気塔が示されており、Run 0 の当初からこの塔による外部脱気法を用いたが、Run 6 の 1,000 hr 後から熱放出部の第 6 段蒸発室でいわゆる最終段脱気法が行われるように改造された。この場合、第 6 段の蒸気相中の空気が多くなるので、材料によっては管外面の腐食が促進される。

実験は装置の確性運転と管の腐食状況の解析法の検討をするためにまず Run 0 を行なった。そして材料をさらに絞るためにスクリーニング試験として Run 1, 2, 3 を行ない、実用試験としては Run 4 で腐食と熱貫流率に対する運転条件の影響、Run 5 でアルミニウム合金製管束と鋼製缶体との絶縁法の効果を検討した。最終の Run 6 では基準材料として選定された銅合金、低合金鋼、ステンレス鋼、チタンの各 1 種（計 4 種）の伝熱管を装着して長時間試験を行なった。1 Run の運転時間は通常 2,000 hr としたが、Run 6 では 1,000 hr ごとに計 5,000 hr のデータがとれるようにした。

フィールドテストで試験された伝熱管材料の大部分はループテストによるスクリーニングの結果選定されたものであるが、なかには炭素鋼のように、腐食量が大きくともその材料グループの比較基準として加えたものもある。

管板の材料としては、伝熱管材料に対応させて下記のものが使用されたが、この中でアルミニウム合金管束の場合はガルバニック腐食防止のため、鋼製缶体および水室との間に絶縁施工が行われた。

これらの装置を使用した実験の結果、各伝熱管材料の評価が行われた。

3. 2 SWCC海水淡水化関連耐食材料研究実施に伴う耐食性評価試験設備設置計画の立案

3. 2. 1 実験室レベル試験設備⁵³⁻⁶²⁾

実験室レベル試験設備は、電気化学的あるいは腐食工学的研究の基本となるものであるので、できるだけ多くの設備を入れるべきである。中でも浸漬試験(3.1.1の(1))は、最も基本的なものであるから、恒温槽を含めた腐食セルは、ピーカー程度の簡単なものから、温度設定の精度のよいものまで、できるだけ多く揃え、いつでも試験をできる体制をとっておいたほうがよい。

この際、試片の電位を測定する、あるいは電位を規制することは、電気化学的・腐食工学的研究で重要であるばかりでなく、腐食挙動を理解することにも重要であるので、エレクトロメータ、ポテンシオスタットもできるだけ多く揃えたほうがよい(日本では、10万円をきるポテンシオスタットが市販されている)。

ステンレス鋼における応力腐食割れ(SCC)は、海水あるいは淡水のようなほぼ中性の塩化物環境では、孔食(Pitting)あるいはすきま腐食(Crevice Corrosion)といった局部腐食(Localized Corrosion)を起点として発生し、その発生条件は「溶解・割れ両速度競合概念」(割れ速度が溶解速度より大きい場合にSCCが発生する)で整理できる。したがって、それらの臨界電位(孔食電位、 V_c およびすきま腐食電位 V_{crev})によって、それらだけでなくSCCの下限界電位をも知ることができる。

また、実機で測定される電位との比較から、局部腐食発生の可能性の予測ができるわけである。すなわち、電位が臨界電位より卑側にあればその局部腐食が発生する可能性がないと判断できる。この様な臨界電位測定においても、ポテンシオスタットは有力な測定器となる。通常は動電位法で求められたもの(V_c' および V_{crev}')が用いられる。

実機においてはよいマイルドな環境においても発生・成長しうるすきま腐食のほうの問題となることが多く、その評価には定電位法による V_{crev} のほうがよい。電位を卑にするほどすきま腐食が発生するまでの時間が長くなり、臨界電位(V

crev)より卑になると、何時間置いてもすきま腐食は起こらなくなる。しかし、材料の耐食性が高くなるにしたがって、 V_{crev} 決定に要する時間が長くなり、ここで試験時間をどれだけとればよいか、という問題が生じてくる。例えば1000時間(約40日)までの定電位試験ですきま腐食が発生しなかったからといって、1年あるいはそれ以上たった時にすきま腐食が発生しないと保証できるか、ということである。

このような試験時間の制限から免れるために、再不動態化電位(Repasivation Potential、 E_R あるいは $E_{R, crev}$)を提唱しているグループもある。 E_R 測定の際の電位(図(a))と電流(図(b))の経時変化の模式図を図3.2.1に示す。まず、電位を徐々に(例えば10mV/10min)貴側に掃引し、すきま腐食を発生させる(ステージ1)。試片電流が所定の値(I_H)を越えたところで、すきま腐食が発生したとし、その後電流がほぼ I_H になるようにして、すきま腐食を成長させる(ステージ2)。すきま腐食が成長を停止させる心配のない範囲では、電位を比較的速く(例えば10mV/10min)卑方向へ掃引し(ステージ3)、電流が所定の値(I_L)より小さくなって後は、ゆっくりとした掃引速度(例えば10mV/60min)で電位を卑方向へ掃引する(ステージ4, 5)。こうして、試片電流が負になり、アノード方向への増加が見られなくなる最も貴な電位を E_R とする。辻川らによれば、 E_R は V_c に等しく、すきま形状、研磨状態によらずに求められる、材料と環境(Cl⁻濃度、温度など)の組合せに対する特性値である。ポテンショスタットとマイクロコンピュータを組み合わせ、 E_R 測定のプログラムを含めた、自動分極装置も市販されている。

$E_{R, crev}$ を用いて金属材料の耐隙間腐食性を評価する手法は日本で開発・発展された。すなわち、対象とする使用環境において当該金属材料の腐食電位(E_{corr})が $E_{R, crev}$ より卑であればそれらの条件下では永久にすきま腐食を生じないことが断定でき、貴であればすきま腐食を生じることがあり得る。このような手法は塩化物環境化で使用されるステンレス鋼、Ti系材料、ニッケル基合金などの不動態化金属の耐食限界条件を知るのに特に有用であると考えられる。また、この手法の応用としてすきま腐食に対する可使用限界温度($T_{R, crev}$)や可使用限

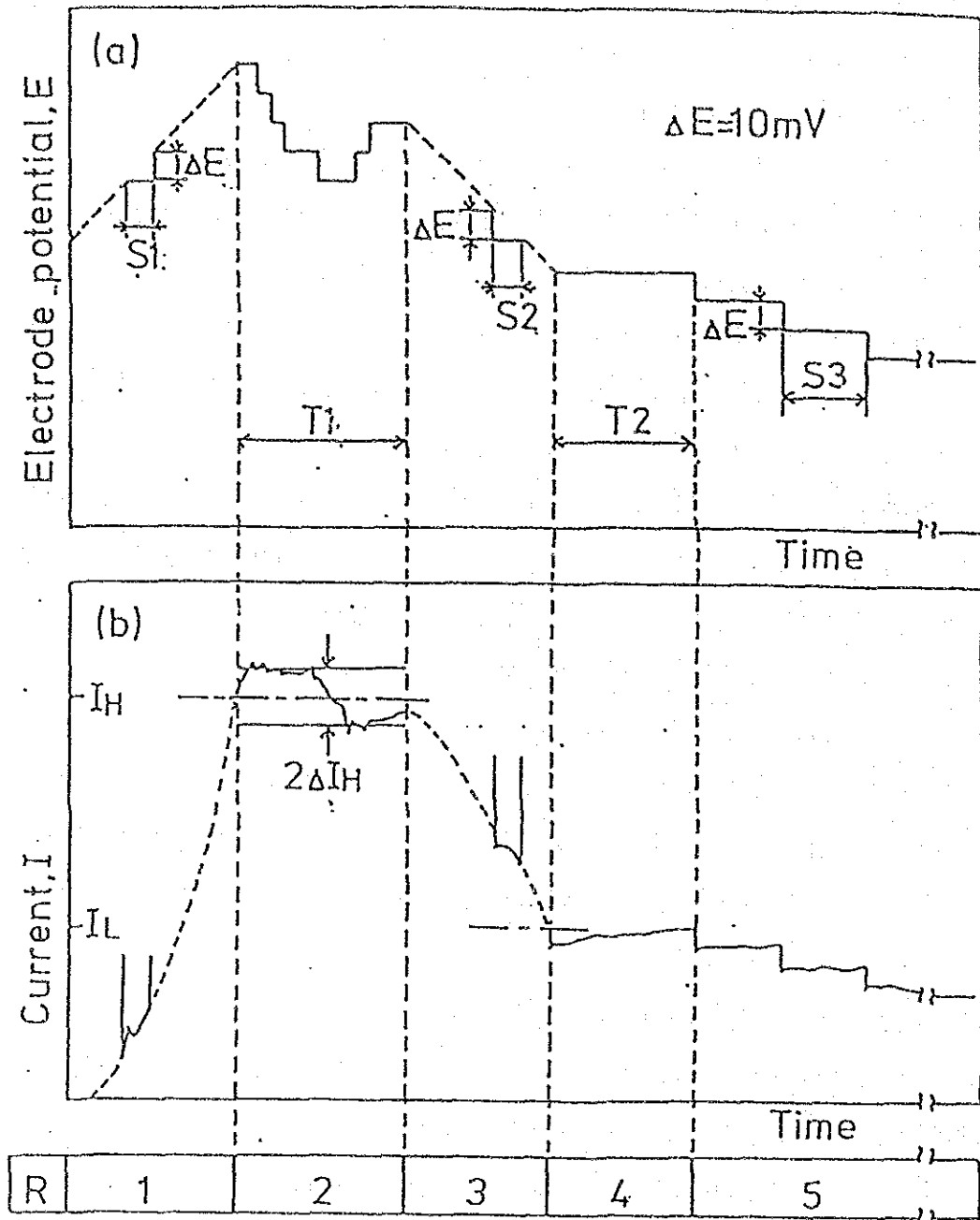


图 3.2.1 Potential operation(a) and current change(b) when repassivation potential(E_R) is measured. ⁵⁸⁾

界濃度 ($C_{R, \text{crit}}$) を直接求める手法も確立されつつある。

試片を上述した臨界電位 (V_c あるいは E_R) より貴な電位に定電位保持しつつ、あるいは孔食あるいはすきま腐食を発生させた後に試片を所定の電位に定電位保持しつつ、荷重を負荷してSCC試験を行う。たとえ孔食あるいはすきま腐食が起こっていても、SCCが見られなければ、その試片/環境の組合せではSCC発生の心配はない。孔食を起点とするSCCについては、丸棒あるいはワイヤーなどの平滑な試片に、クリーブ試験機、パネ等で荷重を負荷させればよい。すきま腐食を起点とするSCCに対しては、すきまを付与した丸棒試片⁶⁰⁾あるいは破壊力学的試片⁶¹⁾に荷重を負荷させる。試験の手軽さを考慮すれば、日本で開発されたすきま構造と残留応力を有するスポット溶接試片⁶²⁾ (図3.2.2) が有効であろう。

その他の設備については、3.1.1. を参考に設備を検討すれば良い。あえて順位を付けるならば、海水淡水化プラントの環境になるであろう伝熱面腐食試験設備、乾燥繰り返し試験設備をまずとりあげたほうが良いであろう。海水中の泥や砂、あるいは泡が激しくない限り、機械的作用を伴う腐食はさほど多くはないと考えられる。

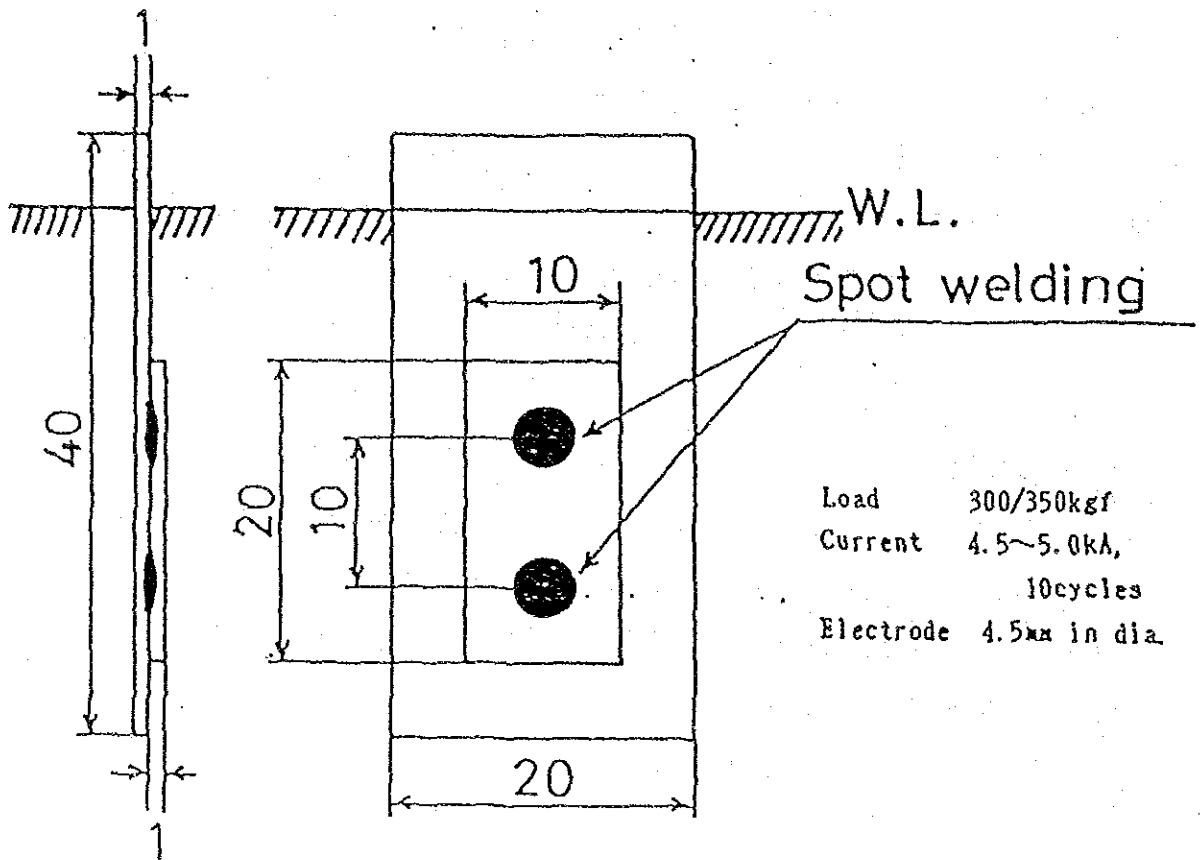


图 3.2.2 Spot welded specimen for crevice corrosion test. ⁵²⁾

3. 2. 2 腐食モニタリング試験設備

質量減少測定法は、全面腐食に関しては腐食量決定の最も基本的な方法であり、化学天秤あるいはそれに匹敵する電子天秤（分解能1mgあるいは0.1mg程度）があれば容易に行える。

厚さ測定は、各箇所への侵食深さをその場測定でき、モニタリングとして優れた方法のひとつであろう。なかでも超音波法は、装置も小さくて扱い易く、比較的安価であるので、揃えておきたい装置である。渦電流探傷装置も同様である。

溶解したイオン量として腐食量を測定する方法が化学分析法である。腐食箇所そのものを同定することはできないが、腐食の発生・進行状況を捉えることができる。イオン電極は、アニオン、カチオン何れについて種々の電極（センサ）が揃っており、通常の記録計あるいはコンピュータと連動した記録計と併せれば、その場測定が可能である。なお、カチオンに限っていえば、また連続測定の必要性がなければ、ICP発光分光装置が使える。この装置は、感度が高くまた測定範囲がひろい。

電気化学的方法として、電極電位測定は、最も簡単で基本的な方法であり、上述した臨界電位と比較することによって、局部腐食発生の可能性を評価できる。また、腐食が開始すれば電位が卑化するので（腐食開始に伴うアノード電流のみあうカソード電流を流すため）、腐食開始のモニタリングもできる。分極抵抗法は、全面腐食に限って言えば、腐食速度を決定できる。なかでも交流インピーダンス法は、測定装置が（各国の）多くのメーカーから市販されており、有用な装置のひとつである。

3. 2. 3 実機レベル試験設備⁶³⁻⁶⁴⁾

水溶液の流れを含めた、腐食試験を行うためにもループ試験を行いたい。また、温度、イオン濃度などを含めて評価する場合にはフィールド試験がよい。この場合、試片を設置するだけでなく、上述のモニタリング装置を設置すれば、腐食挙動をより詳しく調べることができる。

実機において漏水の原因となる最大孔食深さを推定するために、極値統計的手法（Gumbel分布）が用いられる。すなわち、腐食寿命予測の方法としては、①決定論的方法と②確率統計的方法の2種類に大別されるが、ここでは日本において近年盛んに用いられている確率統計的方法について概説する。多数の伝熱管から構成されている熱交換器を例として、腐食寿命を考えてみる。全く同じ材料から製造された伝熱管を用いまた環境条件が同じとしても各伝熱管の寿命は伝熱管の寿命は分布を示すことが知られている。このシステムとしての熱交換器の寿命は伝熱管の寿命のうち、最も短い寿命値によって決定されるので、この場合には伝熱管の寿命分布の最小値を推定することが必要となる。孔食における最大浸食深さの値および寿命における最小値をまとめて極値とよび、その分布、すなわち極値分布の性質と分布パラメータの推定を扱う極値統計学である。腐食最大浸食深さを X としてその累積分布関数 $F(X)$ はつぎのガンベル分布（2重指数分布）に従うことが知られている。

$$F(X) = \exp(-\exp(-(x-\lambda)/\alpha))$$

ここで α 、 λ はそれぞれ尺度パラメータ、位置パラメータで、分布を決定する母数であるが、 λ は最小値に対応する。さて、ガンベル分布を用いた孔食最大浸食深さを推定する方法を石油タンクの底板についての解析例を用いて概略の説明をすると次の様である。

対象とする石油タンクは容量30、000klの円錐屋根式貯槽であって、内容物は重油である。10年間使用した後、開放点検したところ底板にはかなりの腐食の進行が認められた。腐食は局部的に孔食として進行しており、孔食の深さが底板板厚を越えてリークを生じているか否かを判定する必要があるが、広い底板面積全体を検査することは、必ずしも容易ではない。全体を検査する代りに、

ランダムに選んだ少数箇所の小区画について精密に孔食深さを測定し、各区画について最大深さ値を1個得て、この少数個の最大孔食深さの分布から巨大な石油タンクの底板の全体の面積で起こり得る最大孔食深さ値を推定するのが極値解析法である。このような手法は勿論、熱交換器の伝熱管や配管など各種の機器に対して適用可能である。

解析手法の詳細は専門書を参考されたい。極値統計のソフトウェア（EVAN:腐食防食協会編、丸善）が市販されているが、PC-9801(NEC)あるいはそれと同等のパーソナルコンピュータのみで使用できる。その他の機種については、専門書⁶³⁻⁶⁴⁾をもとに独自にソフトウェアを開発するか、プログラムの移植をする必要がある。

3. 2. 4 腐食事故解析設備

従来の経験によると腐食性にある環境下で使用されるプラント類においては如何に入念な材料選定が行なわれたとしても予想外の腐食事故が皆無であるとはいえない。MSF海水淡水化装置も例外ではない。これはプラント設計者の腐食防食に関する知識が欠けている場合もあるが、工業プラントである以上経済性を無視しては設計できないことが原因である場合も多い。一度腐食事故が生じると経済的損失が大きいので、その原因を徹底的に究明するとともに再発防止策を確立する必要がある。

腐食事故を生じた場合における腐食防食技術者の対応としては、

- ①使用条件の調査
- ②腐食事故原因の解析
- ③腐食の再現実験
- ④防止対策の検討

の手順を取るが、これらの中では②の腐食事故原因の解析の過程が極めて重要であり。その段階において種々の分析・解析設備が必要となる。ここでは、この腐食事故品を用いて腐食事故の原因を究明しようとする場合に必要となる代表的な分析・解析設備について述べる。

(1) 各種観察設備

腐食事故の原因究明は事故品を詳細に観察することから始まる。観察はマクロ的およびミクロ的の両面から行なう必要がある。

- 1) 実体写真撮影設備：カラー写真
- 2) ビデオマイクロスコープ：拡大表面観察
- 3) 金属顕微鏡：腐食進展状況、顕微鏡組織の観察。
- 4) 走査型電子顕微鏡(SEM)*：表面および破面の詳細観察。
- 5) 透過型電子顕微鏡(TEM)*：金属の微細構造の観察
- 6) 付帯設備：上記の観察に必要な付帯設備（切断設備、研磨設備、エッチング設備、蒸着設備、など）

7) 腐食計測設備：マイクロメーター、ダイヤルデフスゲージ、電子天秤、など

*EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)が付属して成分分析が同時に行なえる装置が便利である。

以上の様な設備が必要と考えられるが、特にアンダーラインの設備はぜひ揃えておきたい。

(2) 各種分析設備

腐食原因の究明に際しては、使用環境や使用材料の成分分析、腐食生成物や表面体積物の成分や状態分析などの各種分析結果が有用な情報を与えてくれることが多い。特に、使用環境の成分ではプロセス流体の主要成分でかなり不純物（例えば塩素イオン）が腐食に対して重要な影響を及ぼす場合が多い。

- 1) ICP分析装置
- 2) ICP-MS分析装置
- 3) 蛍光X線分析装置
- 4) 回折格子分光写真機
- 5) 原子吸光分析装置
- 6) ガスクロマトグラフ
- 7) イオンクロマトグラフ
- 8) 液体クロマトグラフ
- 9) 赤外分光光度計（フーリエ変換型を含む）
- 10) レーザーラマン分光分析装置
- 11) 核磁気共鳴装置
- 12) X線マイクロアナライザー(EPMA)
- 13) X線回折装置(XRD)
- 14) オージェ電子分光分析装置(AES)
- 15) X線光電子分光分析装置(XPS)
- 16) 二次イオン質量分析装置(SIMS)
- 17) 示差熱分析装置

18)画像解析装置

など種々の設備が考えられるが、少なくともアンダーラインの設備は用意しておきたい。

(3) 実験室レベルの腐食試験設備

腐食事故原因の究明や再発防止対策の検討のため、実験室的な再現実験がしばしば行なわれるが、これらの再現実験に必要な腐食試験設備については3. 1. 1に述べたものの中から目的に応じて選定あるいは改良すれば良い。

3. 3 調査結果のまとめ

M S F 海水淡水化プラント用材料、特に金属材料の耐食性を評価するための試験設備について、

① 実験室レベルの基礎的な腐食試験設備

② 腐食モニタリング設備

③ 実機レベルの大規模な腐食試験設備

に大別して、それぞれについて文献調査により現状技術を取り纏めると共に、S W C C の研究所において設置することが望まれる試験・分析設備について立案した。長年実用されてきた海水淡水化プラントの腐食状況の詳細な調査結果に基づいて、今後の寿命予測、更には寿命の延長策に資するためのデータの蓄積が可能であるような、試験研究体制の確立が必要である。

引用文献

- 1) 奥田 聡編：防食技術ハンドブック、化学工業社、1972
- 2) 日本学術振興会編：金属防食技術便覧、日刊工業新聞社、1957
- 3) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧第3版、第4巻、丸善、1982
- 4) 化学工学協会編：腐食試験法ガイドブック、日刊工業新聞社、1983
- 5) 腐食防食協会編：防食技術便覧、1986、日刊工業新聞社
- 6) F.P.Ijsseling: Br. Corros. J. vol.24 (1989) p55
- 7) 腐食防食協会：エロージョン・コロージョン試験法および文献抄録集(1984)
- 8) S.Hogmark: Proc.6th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact, Cambridge, Sept.(1983) p37
- 9) P.A.Enjel: Impact Wear of Materials, p291, Elsevier (1978)
- 10) F.P.Bowden: Proc. Roy. Soc., London, vol.263A, (1961) p433
- 11) 木下：防食技術、vol.32、(1983) p31
- 12) 高坂：材料、vol.22、(1973) p709
- 13) A.V.Levy: Mater. Perform., vol.19, No.11, (1981) p45
- 14) S.E.M.de Bree: 8th Int. Conf. on Hydraulic Transport of Solids in Pipes (Johannesburg, Aug.1982)
- 15) W.Tsai: Wear, vol.68, (1981) p289
- 16) 関根：防食技術、vol.32、(1983) p695
- 17) J.Postletwaite: Corrosion, vol.31, (1975) p237
- 18) C.M.Preace: Treatise of Materials Science and Technology, Vol.6, McGraw-Hill, (1979) p249
- 19) B.C.S.Rao: Trans. ASME, J. Basic Enng., vol.923, (1970) p563
- 20) Japan Society of Corrosion Eng.: Corrosion and Erosion, (1985) p88
- 21) R.N.Parkins: Br. Corr. Jr., vol.7, (1972) p54
- 22) J.Brettell: Anti-Corrosion, vol.20, (1973) p3
- 23) 化学工学協会編：腐食試験法ガイドブック、日刊工業新聞社 (1983)
- 24) M.Takemoto: Prod. NACE CORROSION/84, No.143 (1984)

- 25) ASTM STP-425, Stress Corrosion Testing (1966)
- 26) 金属の腐食とその防止技術、アグネ(1968)
- 27) T.Mizuno : Corrosion, vol.38, (1982) p15
- 28) N.Epstein : Proc. of the 6th International Heat Transfaer Conference, vol.6, (1979) p701
- 29) T.Ishikawa : Proc. of the 5th International Congrass on Metallic Corrosion, (1972) p997
- 30) 三木正義 : 第30回腐食防食討論会予稿集、(1983) p179
- 31) 岸 富也 : 電気化学、vol.50、(1982) p184
- 32) K.Yamamoto : Trans of the ANS and ENS, 1980 International Conference, (1980) p231
- 33) A.O.Fisher : Corrosion, vol.15, (1959) p257
- 34) A.Takamura : The Science Technology and Application of Titanium, edited by R.Jaffee and N.Promisel, Pergamon Press, (1970) p209
- 35) 末沢慶忠 : 第2回化学装置材料シンポジウム、化学工学協会、(1979) p1
- 36) 飯田嘉宏 : 化学工学、vol.47、(1983) p760
- 37) 小林豊治 : 防食技術 vol.28 (1979) p120
- 38) 小林豊治 : 防食技術 vol.28 (1979) p120
- 39) 中内博二 : 防食技術 vol.28 (1979) p138
- 40) 今川博之 : 防食技術 vol.28 (1979) p157
- 41) 岩通電子計測器カタログ
- 42) E.Heitz : 防食技術 vol.26 (1977)p91
- 43) 電気化学的計測法、技報堂出版、1984
- 44) M.G.Hay, D.P.Dautovich and W.P.Dobson : Materials Performance, vol.16, No.6 (1977)p30
- 45) 機器分析、裳華房、1973
- 46) 日本経済新聞社、1991年9月27日
- 47) 電気化学的計測の基礎と問題点 : 防食技術 Vol.28 (1979) p126

- 48) J.A.Hank and G.Nekosa : Materials Performance, vol.15, No.7, (1976)
p33
- 49) 山本 : 防食技術 vol.28 (1979) p150
- 50) J.G.Hill : Preprint of Corrosion (NACE, 1973)
- 51) P.A.Burda : Materials Performance, vol.14, No.6 (1975) p27
- 52) 岡本 剛 : 防食技術 vol.28 (1979) p775
- 53) 福谷英二 : 防食技術 vol.27 (1978) p348
- 54) 朝倉、吉田、石橋 : 腐食防食シンポジウム (日本腐食防食協会) 1979年春期
p148
- 55) 多段フラッシュ海水淡水化装置の伝熱管材料に関する研究 : 防食技術 Vol.
25(1976), p283
- 56) R.Manner and E.Heitz: Werkst Korros vol.29 (1978) p559
- 57) E.Heitz and R.Manner: European Congr. Metallic Corrs. vol.6 (1977)
p307
- 58) 辻川、久松 : 防食技術, vol.29, (1980) p37
- 59) 篠原、辻川、久松、高野、岡村 : 防食技術, vol.31, (1982) p650
- 60) 篠原、辻川、久松 : 防食技術, vol.34, (1985) p283
- 61) 辻川、玉置、久松 : 鉄と鋼, vol.66, (1980) p2067
- 62) 梁、篠原、辻川 : 防食技術, vol.38, (1989) p650
- 63) E.J.Gumbel: "A statistics of Extremes", Columbia Univ. Press (1985)
- 64) 腐食防食協会編 : "装置材料の寿命予測入門"、丸善 (1984)

4.3 R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究

RO 海水淡水化

文献調査研究、その3、R-1

逆浸透における殺菌法に関する研究

1992年7月

杉本 幸信

国際協力事業団

Hassan Munshi

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	4.3.1
2. 調査方法	4.3.1
3. 調査結果	4.3.2
3.1 塩素ガスによる殺菌法	4.3.2
3.1.1 概要	4.3.2
3.1.2 原理	4.3.2
3.1.3 塩素による殺菌効果	4.3.6
3.1.4 海水淡水化プラントにおける塩素成分の使用法	4.3.10
3.1.5 塩素注入設備	4.3.26
3.1.6 塩素による殺菌コスト	4.3.36
3.2 紫外線照射による殺菌法	4.3.38
3.2.1 概要	4.3.38
3.2.2 原理	4.3.39
3.2.3 紫外線照射による殺菌効果	4.3.43
3.2.4 低圧水銀灯の諸特性	4.3.48
3.2.5 紫外線照射装置の種類と構造	4.3.50
3.2.6 紫外線照射による殺菌コスト	4.3.52
3.3 硫酸銅による殺菌法	4.3.56
3.3.1 概要	4.3.56
3.3.2 原理	4.3.56
3.3.3 海水淡水化プラントにおける硫酸銅の使用例	4.3.60
3.3.4 硫酸銅による殺菌コスト	4.3.61
3.4 S B S (Sodium bisulfite)による殺菌法	4.3.63
3.4.1 概要	4.3.63
3.4.2 原理	4.3.63
3.4.3 海水淡水化プラントにおけるS B Sの使用例	4.3.63

3.4.4 SBSによる殺菌コスト-----	4.3.71
3.5 現行殺菌法の技術的課題と今後の展開-----	4.3.72
3.5.1 各国のRO法海水淡水化プラントにおける殺菌法のまとめ-----	4.3.72
3.5.2 現行殺菌法の技術的課題-----	4.3.75
3.5.3 新規殺菌法の提案（特にクロラミンによる殺菌法）-----	4.3.77
引用文献-----	4.3.80

表 目 次

表 3.1.1	生物処理剤標準注入率-----	4.3.7
表 3.1.2	酢酸セルロース系膜の耐塩索性-----	4.3.8
表 3.1.3	酢酸セルロース系膜の耐塩索性-----	4.3.8
表 3.1.4	中近東地区と太平洋の海水成分組成の代表例-----	4.3.10
表 3.1.5	運転成績-----	4.3.10
表 3.1.6	RO膜運転条件の限界-----	4.3.15
表 3.1.7	施設の概要-----	4.3.17
表 3.1.8	浄水の水質-----	4.3.18
表 3.1.9	設備の仕様-----	4.3.20
表 3.1.10	前処理設備の仕様-----	4.3.22
表 3.1.11	RO膜の脱塩素装置の仕様-----	4.3.22
表 3.1.12	後処理設備の仕様-----	4.3.23
表 3.1.13	塩素による膜の溶質分離率低下(計算値)-----	4.3.25
表 3.2.1	紫外線の分類-----	4.3.40
表 3.2.2	種々の菌を殺菌するために必要なD値(紫外線照射量)-----	4.3.44
表 3.2.3	各種菌を殺菌するために必要な照射量-----	4.3.45
表 3.3.1	生物駆除に要する硫酸銅の注入率-----	4.3.58
表 3.3.2	硫酸銅による微生物の増殖抑制効果-----	4.3.59
表 3.4.1	ミクロン・ガード・フィルターの平均的性能-----	4.3.69
表 3.5.1	各国のRO法海水淡水化プラントにおける殺菌法-----	4.3.72
表 3.5.2	塩素によるフミン酸分解に与えるpH及び温度の効果-----	4.3.77
表 3.5.3	クロラミンによるフミン酸の分解-----	4.3.78
表 3.5.4	クロラミン及び塩素処理のバクテリア後増殖-----	4.3.78

目 次

図 3.1.1	各種pHにおける次亜塩素酸量と次亜塩素酸付与量との関係	4.3.4
図 3.1.2	塩素注入量と残留塩素量との関係	4.3.5
図 3.1.3	セルロースエーテル膜塩素透過に対するpHの効果	4.3.9
図 3.1.4	世界各国の降水量	4.3.11
図 3.1.5	造水プラントのフローダイアグラム	4.3.11
図 3.1.6	造水量300m ³ /日プラントのフローダイアグラム	4.3.16
図 3.1.7	海水淡水化施設フロー図	4.3.19
図 3.1.8	フローダイアグラム	4.3.21
図 3.1.9	住友金属工業(株)鹿島製鉄所13,400m ³ /日脱塩設備系統図	4.3.23
図 3.1.10	フローダイアグラム	4.3.26
図 3.1.11	性能の経時変化	4.3.27
図 3.1.12	W&T社, A-721乾式塩素注入機	4.3.28
図 3.1.13	流量比例湿式塩素注入機	4.3.29
図 3.1.14	フローダイアグラム(日東機械(株)資料)	4.3.31
図 3.1.15	蛇管式気化装置系統図(日東機械(株)資料)	4.3.32
図 3.1.16	流入防止器(日東機械(株)資料)	4.3.32
図 3.1.17	塩素除外設備(日東機械(株)資料)	4.3.33
図 3.1.18	必要建屋スペース	4.3.35
図 3.2.1	光の波長とその名称	4.3.40
図 3.2.2	光の波長と殺菌効果	4.3.41
図 3.2.3	核酸とタンパク質の紫外線吸収曲線	4.3.41
図 3.2.4	大腸菌に対する紫外線の殺菌作用と核酸による吸収特性	4.3.42
図 3.2.5	低圧水銀ランプの波長分布	4.3.43
図 3.2.6	低圧水銀ランプの構造	4.3.43
図 3.2.7	様々な菌に対する紫外線の相対効果	4.3.45
図 3.2.8	紫外線による菌の不活性化速度	4.3.46

図 3.2.9	紫外線による菌の不活性化速度	4.3.46
図 3.2.10	各種液体の紫外線透過率	4.3.47
図 3.2.11	ランプの管壁温度と紫外線出力との関係	4.3.48
図 3.2.12	温度特性曲線	4.3.48
図 3.2.13	トレーサー試験による装置内の滞留時間分布	4.3.49
図 3.2.14	低圧紫外線ランプの殺菌線出力の減衰曲線	4.3.50
図 3.2.15	フロンファインタイプ	4.3.51
図 3.2.16	トラフタイプ	4.3.51
図 3.2.17	ステリファインタイプ	4.3.52
図 3.2.18	オープンチャンネルタイプ	4.3.52
図 3.2.19	設備の概念図	4.3.53
図 3.3.1	JEDDAHプラントのフローダイアグラム	4.3.61
図 3.4.1	SHMPタンクのTBCレベル	4.3.68
図 3.4.2	典型的なミクロンガードフィルターフロー	4.3.69
図 3.4.3	RO性能動向	4.3.69
図 3.5.1	塩素化によるプロモホルムの生成	4.3.75
図 3.5.2	CA, PA, AC膜におけるトリハロメタン阻止率	4.3.76

1. 緒言

海水を淡水化し飲料水を得るシステムは、従来多段フラッシュ法が多用されてきたが、近年逆浸透法（RO法）が簡明なプロセスであることと、省エネルギー性に優れていることにより、次第に海水淡水化における地位が向上してきている。

RO法による海水淡水化システムの問題点の一つにバクテリア・ファウリングが挙げられる。RO膜がバクテリア・ファウリングを受けると、一般に浸過水量が減少し塩排除率も減少するので好ましくない。例えば、酢酸セルロース系膜はある種の微生物によって侵される。あるいは膜そのものが侵されないまでも、微生物が増殖してスライムとなり、膜画面上に付着して閉塞の要因となる。しかも膜自体が微生物に侵される場合は、短時間に突然起こるのが特長であり、殺菌処理が不可欠となっている。

バクテリア・ファウリングの解決策としては、塩素ガス法、SBS(Sodium Bi-sulphate)法、硫酸銅法等があるが、それぞれ長所短所があり、一概に決めることはできないので、これら各方式の技術内容につきコスト面を加味して比較検討し、中東地域に最適な方式を選定する必要がある。

したがって本調査では、塩素ガス法を始め紫外線照射法、SBS法、硫酸銅法につき、それぞれの概要、原理、装置、効果等を明かにし、併せてそれぞれの経済性につき比較・検討する。

2. 調査方法

本調査は文献調査のみとし、実験などによる確認は実施しないものとする。文献調査はJOIS、DIAROGその他公開資料に基づくものとする。

3. 調査結果

3.1 塩素ガスによる殺菌法

3.1.1 概要

(1) 塩素の殺菌・殺藻力

逆浸透膜法による海水淡水化技術が発展・工業化される以前から、河川や湖沼の水を飲料とする上水道分野では、塩素成分を殺菌・殺藻の主要な手段として来たことは周知の事柄である。塩素処理法は水が媒介する病気の最後の防衛線と見なすよりは、殺菌法に対する完璧な解決策と見なすべきであろう¹⁾、と考えられている。次亜塩素酸塩の形で使用した場合、井戸水に0.1ppmを加えるとpH7.4で γ H28.2から γ H34.5に変るが、これは大腸菌や病原菌を殺すのに十分な強さであるといわれる²⁾。日本の上水場の場合においても、給水の日常の管理値の主要な数値として、残留塩素濃度をあげている。

(2) 塩素の長所

塩素の長所は、細菌や動物に対して効力が大きく速効性があること、および各種の塩素注入装置、さらに大規模プラント設備がコマーシャルベースで入手できること、連続注入が可能なことなどが列挙される³⁾。

(3) 塩素の短所

反面、毒性があるため取扱いは面倒であり、藻類に対しては硫酸銅より効果が劣ること(効果は約1/5)および効力の持続性がなく、ことに酸化され易い物質があったり、日光に当たると短時間で消失してしまうことなどがある⁴⁾。また遊離塩素は被処理液中の有機物と反応し、発癌性物質であるトリハロメタンを生成することは広く知られており^{5) 6)}、使用方法、濃度等に留意する必要がある。

(4) 逆浸透膜の耐塩素性

塩素による殺菌は、酢酸セルロースを膜素材とする逆浸透膜(RO膜)以外のほとんどすべての逆浸透膜に対して、膜性能の劣化を引き起こすという欠点を有している⁶⁾。従って塩素を使用する場合は、酢酸セルロース以外のRO膜に対しては、膜に入る前に前処理工程として脱塩素工程を必要とする⁷⁾。また、酢酸セルロース膜といえども、そのアセチル化度、塩素濃度など、使用に際しては十分な注意が必要である⁸⁾。

しかしながら、RO膜を使用している数多くの海水淡水化プラントの前処理工程を比較検討したリポート⁶⁴⁾は、それが連続的添加であれ、間欠的添加であれ、塩素による殺菌処理が最もコスト的にも殺菌の上でも効果的な方法であると結論づけている。

3.1.2 原理

(1) 塩素の物理的および化学的性質⁹⁾

状態	: 標準状態で黄緑色の気体
臭気	: 刺激臭
毒性	: 有毒
重さ	: 空気の約2.5倍
蒸気圧	: 0℃にて約6気圧
溶解度	: わずかに水に溶け、黄色を呈する。9℃において1%溶ける。
結晶	: 飽和水溶液は9℃以下にて、淡黄色の含水塩素の結晶ができる。
取扱性状	: 液体塩素またはサラシ粉、次亜塩素酸ソーダの形で取扱われる。

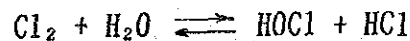
(2) 殺菌処理剤としての諸機能

塩素は特に細菌類や動物に対して効果が大きいので、これら生物の処理に広く用いられる。殊に、水道水の消毒にはもっぱら塩素が用いられ、塩素処理は浄水工程における重要かつ不可欠のプロセスとなっている。

塩素はまた、この他、原水が鉄、マンガン、あるいは硫化水素を含有する場合はそれらの酸化およびその酸化物の除去にも用いられ、ときには脱臭や有機物分解の目的にも用いられる¹⁰⁾。しかしまた塩素を使用した場合、硫化水素を含む原水からはイオウが析出してRO膜に深刻なコロイド汚染を引き起こすことが報告され¹¹⁾、またその酸化力が強いためにフミン酸がある場合、その分解された有機物が条件によっては、却って、バクテリアの富養源となってしまうこと等、マイナスとなることがあることも報告されている¹²⁾。さらに、海水を塩素殺菌する際、健康に有害な臭素化メタン等のハロホルムが発生することが別に報告されている⁶⁷⁾。また、塩素は特異な性質があり、使用上注意をする必要がある¹³⁾。

(3) 塩素水溶液の化学平衡

水に溶解した塩素は水と化学反応して、次亜塩素酸(HOCl)と塩酸になり、次亜塩素酸はさらに次亜塩素酸イオン(ClO⁻)と水素イオンとに解離する。



これらの反応は可逆的で、水のpHや水温によって、平衡状態は図3.1.1のように変る¹⁴⁾。pHが5以下の場合は、塩素は塩素分子として存在するが、pHが6以下になると次亜塩素酸イオンが現われ、さらにpH7近辺から次亜塩素酸は急激に減少し、pHが7.5以下にな

ると次亜塩素酸イオンが次第に主力を占めるようになる。遂にpHが10近くなると全部、次亜塩素酸イオンとなる¹⁶⁾。この特性曲線は、温度をパラメーターとして変化するが、高温になる程、次亜塩素酸量は減少する。

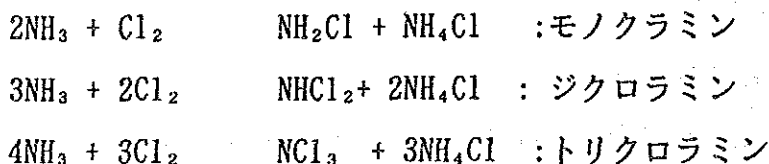
(4) 遊離塩素の定義とその殺菌力

塩素殺菌は通常、中性領域で行われるので処理水中には、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンが共存している。このように水中に次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンとして存在する塩素を遊離塩素という¹⁶⁾。この遊離塩素の形態が塩素として最も強い殺菌力、酸化力を有している。

(5) 結合塩素の定義とその殺菌力

水中にアンモニア化合物があると、残留塩素はこれと化合してクロラミンとなる。また有機性窒素化合物と結合して塩素誘導体を作る。このようにアンモニア、または有機性窒素化合物と化合して水中に存在する塩素を、結合塩素という。結合塩素は遊離塩素に比べてずっと弱いが、なお殺菌力、酸化力をもっている¹⁷⁾。また、別の報文¹⁸⁾によれば、その殺菌力は遊離塩素ほどではないが、なお殺菌力を持ち、処理水のバクテリアの後増殖(after growth)を抑える点では、塩素よりはるかに優れていることが報告されている。

クロラミンは塩素がアンモニアと作用してできるが、これらの組成比率により生成物が変わる。 9



塩素は上記反応に先立ち、まず次亜塩素酸に変換し、これが急速な攪拌と多量のアンモニアイオンのある条件下で次のように反応する¹⁹⁾

- pH > 8.5 の場合 : モノクロラミンのみ生成
- 8.5 > pH > 5 の場合 : モノクロラミン、ジクロラミンの混合物で、その生成物の比率はpH値で決まる。pH7 の場合は1:1
- 5 > pH > 4.4 の場合 : ジクロラミンのみ生成

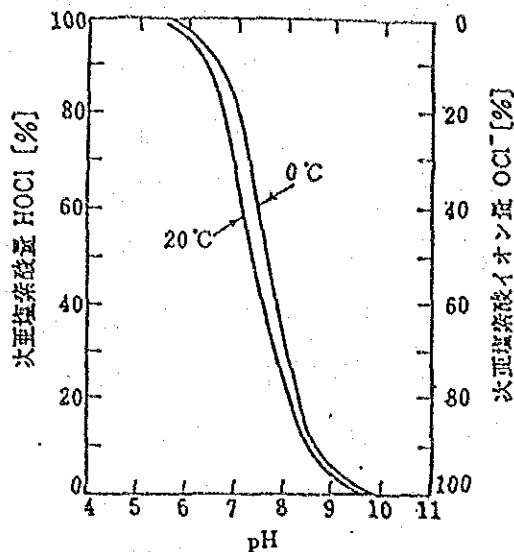


図 3.1.1 各種pHにおける次亜塩素酸量と次亜塩素酸イオン量との関係¹⁴⁾

4.4 > pH の場合 : トリクロロアミン

(6) 塩素注入量と残留塩素との関係

塩素を水に注入した場合、塩素注入量と、残留塩素として検出される量との量的関係は処理水の性状により図3.1.2 に示すとき、

I型、II型、III型の3種のパターンを示す。

I型：塩素が処理水中で、何ら消費されることがない場合、残留塩素量は理論的には、ただちに注入量に比例して増加して検出されるはずである。

II型：上述のI型は理想的なケースであり、実際の処理水はII型のパターンを示す。

ある量C点までは誘導区間として残留塩素は現われないが、C点を越えると、

注入量に比例して検出される。このような挙動を示すのは、水中に塩素を消費する物質が存在しているからであるが、これら塩素消費物質としては、アンモニア、亜硝酸、鉄、マンガン、その他硫化水素、有機物、生物などが挙げられる。

III型：当初はII型と同じパターンで残留塩素が生成し、初めは増大していくが、ある量に達すると急減してゼロに近づく。しかしさらに塩素を加えると、注入量に比例して残留塩素が増加する。アンモニア化合物、または有機窒素化合物をやや多量に含む処理水にみられる現象である。最初の山、P点はこれらの含有成分と化合した結合残留塩素であり、B点より後で斬増する塩素は遊離塩素である。

(7) 塩素消費量と塩素要求量²¹⁾

殺菌作用に實際上必要な塩素量に言及する前に、下記の用語の定義をしておく。

塩素消費量：塩素が残留し始めるC点までの塩素注入量を塩素消費量という。

塩素要求量：処理水に注入した塩素量と、一定時間（水道水では1時間）後に水中に残留した塩素量との差をいう。II型、III型について言えば、遊離残留塩素を検出し始めるII型のC点、III型のB点までの塩素注入量を塩素要求量という。

III型のB点：特にこれを不連続点（ブレイク・ポイント）という。

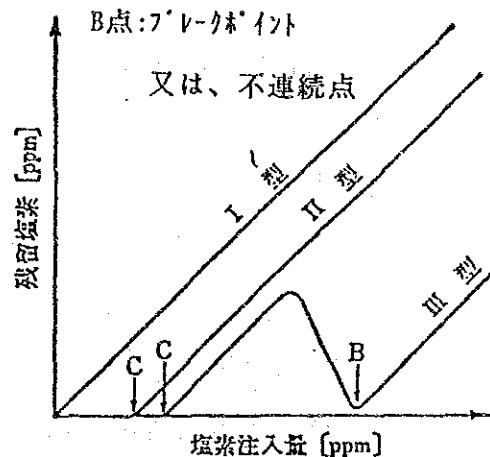


図 3.1.2 塩素注入量と残留塩素量との関係²⁰⁾

不連続点を越えて遊離残留塩素が検出されるまで塩素を注入する方法を、不連続点塩素処理という。不連続点塩素処理における必要塩素量は、アンモニア性窒素の約10倍で、すこぶる多いが、酸化力、殺菌力が強大であるから汚染水の殺菌、脱臭、酸化などに威力を発揮する²²⁾。このブレイク・ポイントが実用的な殺菌点で、この処理に続く脱塩素処理によって色、臭い、味などのない水が得られるものと考えられる。このブレイク・ポイントでの注入量を把握しておくると便利であると報告されている²³⁾。

3.1.3 塩素による殺菌効果²⁴⁾

(1) 塩素処理の条件と殺菌力

塩素の殺菌力は残留塩素の化学的形体、処理水温、pHなどによって大きく変わるので、適切な選定をしなければならない。

① 遊離塩素と結合塩素の比較

同一殺菌効果を目標とする必要量 : 結合塩素 = 遊離塩素の25倍

同一量で同一効果を目標とする必要接触時間 : 結合塩素 = 遊離塩素の100倍

② 遊離残留塩素の場合における水のpHの影響

pH 6.0～8.0の場合 : 0.2ppm、10分間接触で完全殺菌。

pH 8.0～9.0の場合 : 0.4ppm以上、10分間接触を必要とする。

pH 9.0～10.0の場合 : 0.8ppm以上、10分間接触を必要とする。

pH10.0以上の場合 : 1.0ppm以上注入するか、または4時間接触を必要とする。

(2) 各種生物に対する塩素の標準注入率²⁵⁾

表3.1.1は、各種生物に対する塩素の標準注入率を示しているが、実際にはこれを規準とし、さらに処理水の分解性有機物、アンモニア、被酸化性の無機物、日射の有無などを考慮して増減する。これらの成分はどれも塩素を消費するので、それだけ増量する必要があるが、その量は処理水の塩素要求量から推定する。

(3) 塩素注入量の決定²⁶⁾

塩素注入量は、次の①～③を合計したものでなければならない。

① 水の塩素要求量

② 水と接触する施設消費などによって消費される塩素量

③ 殺菌、殺藻に必要な塩素量

①は実験で、③は表3.1.1から知ることができるが、②は前もって、実験や計算で決めることはむづかしいから、推定する以外にない。実際には残留塩素を見て注入量を調節する。

表 3.1.1 生物処理剤標準注入率²⁶⁾

生 物	概 算 (Cl ₂) (ppm)
硫黄バクテリア <i>Beggiatoa</i> <i>Thiothrix</i>	0.50 0.50~1.00
鉄バクテリア <i>Crenothrix</i> <i>Gallionella</i> <i>Sphaerotilus</i>	0.50 0.25 0.25
菌 類 <i>Leptomitus</i> <i>Saprolegnia</i>	— —
藍 藻 類 <i>Anabaena</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Oscillatoria</i> <i>Phormidium</i> <i>Polycystis</i>	0.50~1.00 0.50~1.00 1.10 3.00 1.00
ケイ藻類 <i>Achnanthes</i> <i>Asterionella</i> <i>Attheya</i> <i>Cyclotella</i> <i>Fragilaria</i> <i>Melosira</i> <i>Navicula</i> <i>Nitzschia</i> <i>Rhizosolenia</i> <i>Stephanodiscus</i> <i>Synedra</i> <i>Tabellaria</i>	2.00~3.00 0.50 1.00 2.00 0.50~2.00
緑 藻 類 <i>Ankistrodesmus</i> <i>Chlamydomonas</i> <i>Closterium</i> <i>Coccomyxa</i> <i>Cosmarium</i> <i>Draparnaldia</i> <i>Eudorina</i> <i>Gloeocystis</i> <i>Hydrodictyon</i> <i>Microspora</i> <i>Palmella</i> <i>Scenedesmus</i> <i>Sphaerocystis</i> <i>Spirogyra</i> <i>Staurastrum</i> <i>Tetraspora</i> <i>Ulothrix</i> <i>Volvox</i> <i>Zygnema</i>	2.50~3.00 1.50~2.00 2.50~3.00 0.70~1.50 1.00~1.50 0.30~1.00
黄 藻 類 <i>Dinobryon</i> <i>Mallomonas</i> <i>Synura</i> <i>Uroglenopsis</i>	0.30~1.00 0.30~1.00 0.30~1.00
渦 輪 藻 類 <i>Ceratium</i> <i>Peridinium</i>	0.30~1.00
甲 殻 類 <i>Cyclops</i> <i>Daphnia</i>	0.30~1.00 1.00~3.00
貧 毛 類 <i>Nais</i>	1.00
昆 虫 類 <i>Chironomus</i>	15.0~50.0

(4) RO膜の耐塩素性と塩素の使用法

RO膜を使用している海水淡水化プラントにおいては、塩素を殺菌、殺藻剤として使用する場合、単に被処理体のバクテリア、その他の微生物のみを対象にして、その注入量、濃度、添加法を決定することはできず、使用RO膜の耐塩素性、耐酸化性、残存する微生物による膜汚染などを充分に対照評価して決めなければならない。

① 酢酸セルロース膜の耐塩素性

微生物による膜汚染は塩素処理によって、防止することができるが、多量の塩素を連続的に注入して常に高塩素雰囲気にする事は膜の物理的強度、溶質の透過特性にも支障をもたらすので避ける必要がある²⁷⁾。また塩素の実用上の添加量についてはあまり明らかな答えはないが、膜の耐塩素性を調べた実験のデータをあげている文献⁷⁰⁾がある。

表 3.1.2 酢酸セルロース系膜の耐塩素性⁷⁰⁾

MEMBRANE CHLORINATION (42-51 ppm, 800 psi)		
Days of exposure	Salt rejection (%)	Membrane coefficient (10^{-5} g/cm ² -sec-atm)
Initial control	97.6	1.52
0.17	97.2	1.48
1	97.2	1.60
2	96.7	1.74
5	97.5	1.80
7	97.3	1.93
9	96.3	1.90
12	95.4	2.03
Final control	97.5	1.63

表 3.1.3 酢酸セルロース系膜の耐塩素性⁷⁰⁾

MEMBRANE CHLORINATION (10 ppm, 800 psi)		
Days of exposure	Salt rejection (%)	Membrane coefficient (10^{-5} g/cm ² -sec-atm)
1	97.1	1.11
2	97.2	1.12
3	97.3	1.05
6	97.1	1.24
8	97.0	1.07
10	97.2	1.25
13	96.9	1.20
15	97.0	1.27
Control 1	97.1	1.17
Control 2	97.8	1.08

42~51ppm の塩素雰囲気下に1 ~12日酢酸セルロース系膜を浸漬し、その間の膜特性を測定した結果を表3.1.2 に記載している。42~51ppm の塩素水溶液に浸漬した膜の特性は低下し、塩の除去率が低下して逆に溶質、塩の膜透過量がコントロール膜の約2 倍程度になり、明らかに溶質の除去率は低下している。

10ppm の塩素液に浸漬した膜については溶質の膜透過性に変化は認められないが、水の透過量は約10% 程度増加している。

別に既出の報文²⁷⁾ はこのような塩素の効果については2mg/l の塩素でも膜の水透過性や溶質透過性についてマイナスの効果を与えることが観察されていると紹介している。一

方2mg/l の塩素でも何ら影響はないが、4mg/l になると膜特性を低下させるという報文も紹介されている。結論的に確定的な限界値は明らかになっていないが、酢酸セルロース系膜の場合大体2 ~1mg/l の注入ならば膜特性への悪影響は非常に少ないと推定している。

② 芳香族ポリアミド系膜の耐塩素性

芳香族ポリアミド膜は耐塩素性が非常に低いので塩素注入を避けるか、もし前段で塩素注入があり、残留塩素が存在するときは活性炭濾過、あるいは還元剤を添加して塩素除去をした後、膜モジュールに供給しなければならないと述べている。RO膜として本来優れた性能にも拘らず耐塩素性が非常に低く、亜硫酸ソーダで脱塩素する必要のあることをポリアミド膜のメーカーの研究者自身が報文⁶⁴⁾で述べている。

③ 酢酸セルロース膜の溶存塩素ガス透過性

酢酸セルロース膜の場合、塩素が一定濃度以下であれば膜の特性は保持されることは①項で述べたが、これを報告している同論文⁷⁰⁾はさらに酢酸セルロース膜に対してはpHが低い場合は溶存塩素が十分に膜を通過するので、膜の造水の側からあるいはシステム面から容易に殺菌処理ができると述べ、次のように酢酸セルロース膜の溶存塩素ガス透過性が溶液のpHに対して変化するのを図3.1.3に示している。

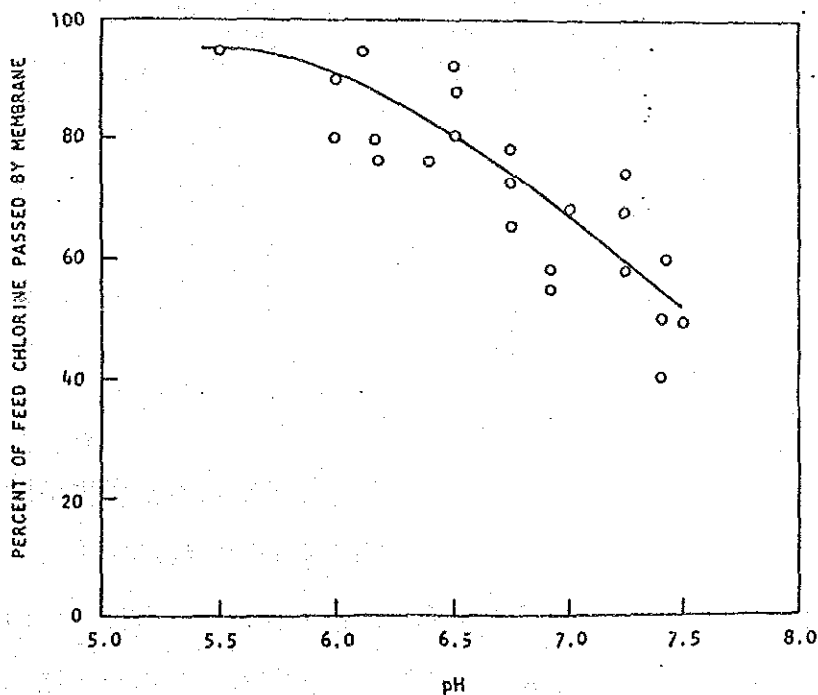


図3.1.3 セルロースアセテート膜塩素透過に対するPHの効果⁷⁰⁾

3.1.4 海水淡水化プラントにおける塩素成分の使用法

(1) 原水構成成分の影響

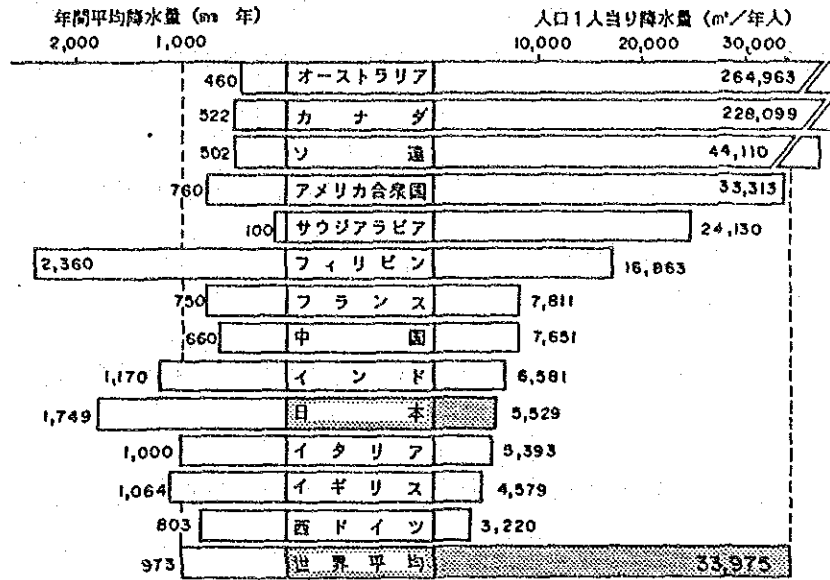
塩素成分による殺菌・殺藻の基本的な原理は前述の通りであるが、実際に工業プラントスケールで塩素成分を使用した場合原水を構成する成分は水、懸濁物、溶存塩類、一般無機物、有機物、原生動物、各種の細菌類、微小藻類等が含まれ、さらにこれらの構成成分は採取場所、季節、気温、工業化の年代等によって異なり、殺菌性、殺藻性の観点ばかりでなく、プラント全装置、配管系統、特にRO膜の汚染、腐蝕、劣化、これに起因する運転成績の低下、操業停止、機器交換、コスト増大等大きな問題を引き起す要因として注目しなければならない²⁹⁾。

表3.1.4 中近東地区と太平洋の海水成分組成の代表例³⁰⁾

組 成	アラビア湾	紅 海	太 平 洋
電導度 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	62,700	55,300	45,600
TDS (ppm)	50,600	42,500	34,500
全硬度 (mg/l)	8,600	7,280	6,300
pH (—)	8.0	8.0	8.0
Na ⁺ (mg/l)	15,100	12,800	10,560
K ⁺ (mg/l)	568	498	380
Ca ⁺⁺ (mg/l)	520	448	400
Mg ⁺⁺ (mg/l)	1,770	1,500	1,270
B (mg/l)	6.3	5.6	4.4
Cl ⁻ (mg/l)	26,400	22,300	19,000
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	3,580	3,030	2,650
Br ⁻ (mg/l)	89	76	65

(2) 塩素成分使用の工業造水プラントの例

アジア・モンスーン地帯に位置する日本では、単位面積当りの降水量は世界平均約 2倍で大きく、国の大部分の場所において河川、湖沼、井水等の水資源を飲料水として利用できる。しかしこれを一人当りの降水量からみると世界平均値の約1/6、特に人口の偏在している首都圏を中心とする関東地方ではさらにその約1/3と少なく、サウジと比べても少なく、水資源は決して豊かとは言えない³¹⁾。



資料：国土庁調べ

図3.1.4 世界各国の降水量³¹⁾

当初は日本における飲料用確保を目的とした海水淡水化プラントの多くは、島嶼に建設されてきた歴史があるが、ここ30数年来各地に大工業コンビナートが建設されるにつれ、海水鹹水の淡水化利用が計られるようになってきている。

A. (財) 造水促進センター・茅ヶ崎臨海研究施設

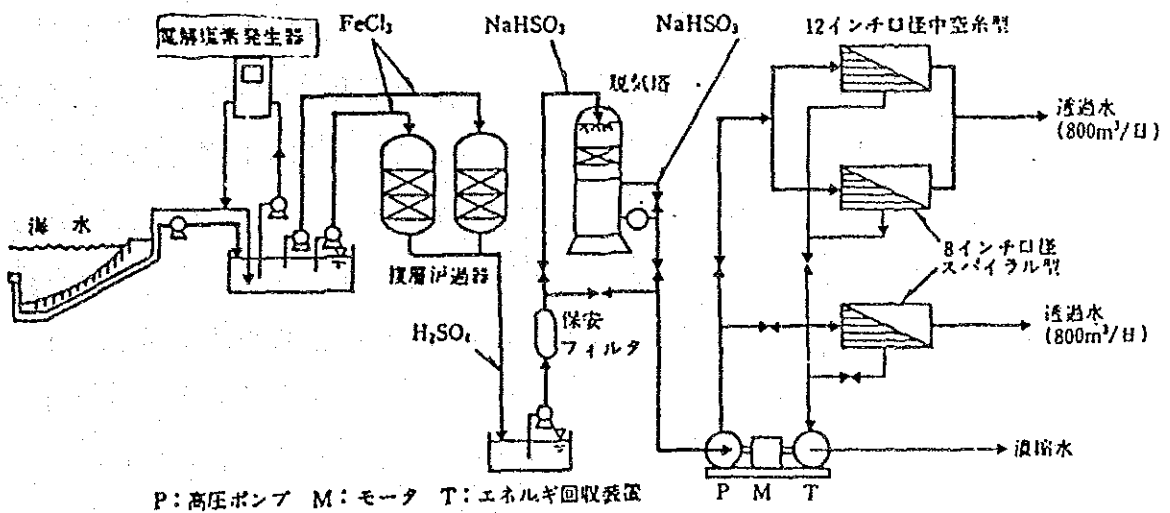


図 3.1.5 造水プラントのフローダイアグラム³²⁾

日本における海水淡水化ROの実用化技術の開発における同プラントの果している役割は大きいものと見られる。このプラントの研究データに言及している日本国内の文献は数多く、また海外においても、これに言及している文献が見られる。本プラントを情報整理の出発点におき、重点を塩素による殺菌・殺藻とこれに関係する諸問題に限定して得られた知見を記述する。

図3.1.5 は造水容量800m³/D プラントのフローダイアグラムを示す。

a) 架橋ポリエーテルRO膜使用の場合³³⁾

1) 取水口；

プラントより陸地部200m、海中部600m合計800m先より取水する。

2) 塩素投入；

取水した海水の一部を塩素生成装置に吸上げ、電気分解法で塩素を生成し、次亜塩素酸ソーダの形で塩素濃度数ppmの海水を別パイプで取水口に供給する。取水口で殺菌・殺藻し、送水管中での微生物、藻の生長を防ぐ。

3) 凝集剤；

塩素第2鉄(FeCl₃)を添加し、フロックを形成させる。

4) 濾過；

複層濾過器で2塔シリーズよりなる。濾過水には硫酸を添加し、pHを調整し、脱気塔に送る。

5) 酸性亜硫酸ソーダと脱気；

残留塩素、溶存酸素を除去するため酸性亜硫酸ソーダを加えた後、直ちに減圧・脱気装置で脱気する。これは架橋ポリエーテルRO膜が酸化性の強い残留塩素、溶存酸素で酸化劣化するため、酸性亜硫酸ソーダの添加および脱気工程はRO膜に原水が入る前の前処理工程として不可欠のものとされている。工業プラントの運転操作の観点からみると、この処理の必要性の有無が工業プラントのRO膜として何を選ぶかの判断材料の一つになったといわれている³⁴⁾。架橋アラミドRO膜使用の場合についても残留塩素の除去のため、架橋ポリエーテルRO膜と同様の前処理が不可欠である³⁵⁾。

6) 脱塩；

処理海水のFouling Index(FI)は1.9～3.8で、スパイラル型膜モジュールへ通水される海水として十分に前処理された海水となる。ついで10μのカートリッジフィ

ルターで処理され、高圧ポンプでRO装置へ送られる。

7) 原水の種類と運転成績；

原水としてはプラント近辺の海水と特に中近東地域を想定した高温、高濃度の調整海水が選ばれている。

表 3.1.5 運転成績³⁶⁾

	プラント近辺海水	中近東想定調整海水
原水の性状		
pH	6.4~6.9	—
塩素イオンの濃度	18400 ~19800mg/l	50000 ~55000mg/l
温度	—	30°C~40°C
回収水		
膜透過水量	738 ~813m ³ /D	738 ~813m ³ /D
回収率	38~42%	21~25%
電気伝導度	440 ~460 μs/cm	—
全溶解固形分		210 ~220mg/l

中近東地域水準の海水でも一段RO膜処理で生産水の質が全溶解固定物濃度として 210 ~220mg/l となることが実証されている³⁶⁾。

b) 三酢酸セルロース使用の場合

同プラントでは東レ製架橋ポリエーテル膜（商品名PEC-1000）と並んで東洋紡製三酢酸セルロース中空糸膜（商品名HOLLOSEP）を試験した。

1) プロセスの構成；

図3.1.5 に示した架橋ポリエーテル膜用のプロセスを使用しているが、三酢酸セルロース使用の場合、これと比べて異なるところは濾過水槽に貯蔵されてくる濾過水中に残留する遊離塩素、酸素に対する取扱いである。三酢酸セルロースの場合は濾過水槽直後におけるNaHSO₃添加および脱気塔流下中での減圧脱気を取り止め、カトリッジ・フィルターを経て直接RO中空糸膜へ圧入させる。特に遊離塩素はそのまま膜を通過させておき、その後回収水中に脱塩素剤の酸性亜硫酸ソーダを投入し、脱

塩素を行う³⁷⁾。

2) 膜の劣化；

酢酸セルロース膜は酸性またはアルカリ性の条件下で加水分解が進み、塩素のような反応性の高い物質では脱アセチル化が生じる³⁸⁾。しかしその耐塩素性は架橋アラミド膜、架橋ポリエーテル膜に比べ優れるとされている。これは同プラントにおいても確認されており、塩素濃度が一定以下であれば劣化は少ない³⁹⁾。この価について三酢酸セルロース膜のメーカー、東洋紡の説明によれば、0.1～0.5ppm濃度の塩素については耐性は充分あり、少なくとも水道水の必要塩素濃度規格の0.1ppmはクリアできるとされている。別の報文⁴⁰⁾によれば、この上限を0.8ppm以下にすることを求めている。

3) 微生物汚染と劣化；

一定濃度以下の塩素、酸素に対して耐性のある三酢酸セルロース膜も、微生物によって汚染劣化が進行し、機能が低下する⁴¹⁾。これに比べ架橋アラミド膜は、この点では耐性が大きい。

4) 塩素殺菌；

このため取水口で投入した塩素成分は、遊離塩素として脱塩素することなく、膜の細孔に通し、微生物の増殖を阻止してスライム形成を抑制する。脱塩素化は回収水に酸性亜硫酸ソーダを投入して実施する。また休転時、処理水が流動を止めていても遊離塩素をRO膜装置内に封入しておけばバクテリアは付着しない。また運転時はバクテリアは比較的付着しにくいものである⁴³⁾。

5) 工業プラント向けRO膜の選定；

架橋ポリエーテル膜、架橋アラミド膜に比べ、三酢酸セルロースは還元、脱気の操作を必要とせず、操作が簡単なことから、東洋紡製三酢酸セルロース膜がサウジアラビア、ジッダ(Jeddah)の海水淡水化プラント56,800T/dに採用されたといわれている⁴⁴⁾。

C) 膜の耐汚染、耐劣化についてのその他の報文

架橋ポリエーテル膜、架橋アラミド膜は遊離塩素、溶存酸素に対して酸化劣化を起し、脱塩素、脱酸素に手数がかかることに難点があることはすでに述べたが、東レが発行しているカタログは「塩素滅菌が可能な架橋アラミド系複合膜<SU-700シリーズ>」と特にタイトルを掲げており「塩素、過酸化水素などの殺菌剤が使用できる」と説明している。

また別の報文⁴⁶⁾ は酢酸セルロース膜の微生物分解について微生物単独の作用ではないと指摘し、残留塩素による化学的な脱アセチル化がまず起り、その後セルロースを微生物が分解しているとしている。従って、塩素殺菌はスライム形成の抑制はするが、残留塩素は微生物による膜分解の引き金にもなるので注意が必要であるとし、塩素殺菌の限界を指摘している。

さらに別の報文⁶⁸⁾ は、芳香族ポリアミド（デュポン製）がアミド結合の加水分解を起すが、利用できるpHの範囲は酢酸セルロースより広い。しかし遊離塩素に対しては酢酸セルロースが芳香族ポリアミドより優れていることを認め、次のデータを示している。

表3.1.6 RO膜運転条件の限界⁶⁸⁾

Membranes Material	Cellulose acetate	Polyamide (Du Pont)
pH & temperature	pH 2 to 8 at up to 15 °C pH 3 to 6 at up to 30 °C	pH 4 to 11 at up to 40°C
Free chlorine	Up to 1mg/l continuous 50mg/l shock dose	0.1 mg/l pH<8 0.25mg/l pH>8

B. 伯方島海水淡水化施設⁴⁶⁾

図3.1.6 に示すフローダイアグラムは飲料水確保を目的として建設された伯方島海水淡水化施設で、1981年 3月運転を開始した。

造水量 ; 350m³/D

生産水質 (塩素イオン) ; 90~180ppm

全溶解固形濃度 ; 200ppm

RO膜 ; 芳香族ポリアミド中空系型膜

1) 取水口 ;

原海水は海岸より沖合80m、中間水位より採取している。

2) 塩素成分投入 ;

取水口にプラントより次亜塩酸ソーダを送液し、投入する。これにより海水中のバクテリア、藻類等生物の活動を阻止する。前述の茅ヶ崎臨海施設と同じ考え方である。

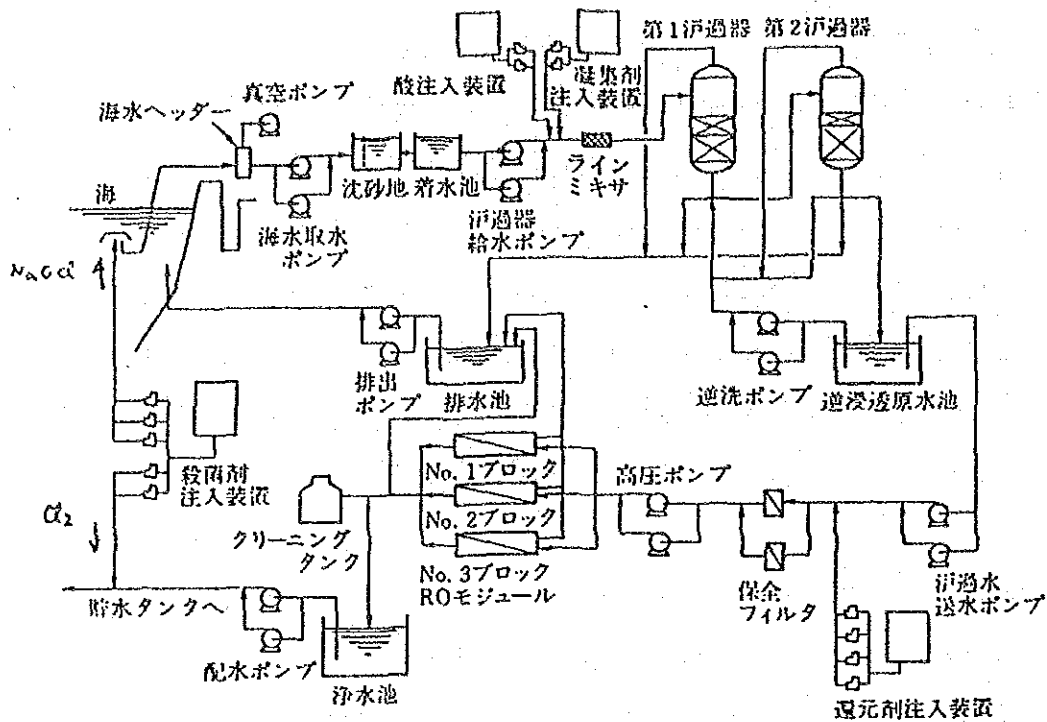


図 3.1.6 造水量300m³/日プラントのフローダイアグラム
(日本、伯方島プラント)⁴⁶⁾

3) 前処理装置；

前処理装置は沈砂池、着水池、第一濾過器、第二濾過器、RO原水池の各設備より構成された典型的な前処理装置である。

4) 原海水の処理方法；

塩素成分を含む原海水は、沈砂池を経て着水井より濾過器給水ポンプによって濾過器へ送られるが、その直前にpH調整のための硫酸と凝集剤、硫酸バンドが注入される。直列の二段濾過器によって濾過された原海水のSDI(Site Dencity Index)は十分に3以下にする。RO原水池に送られた海水は、さらに送水ポンプで保安フィルターを経てRO膜装置に圧入される。残留塩素はRO膜装置直前まで保持され、微生物汚染を阻止しここで還元剤、重亜硫酸ソーダが注入され、脱塩素されて塩素による芳香族ポリアミド膜の劣化を回避する。

5) 後処理塩素；

浄水池に貯められた後、後処理としてさらに塩素が注入され、飲料水の水質基準値が確保され、貯水される。

以上、芳香族ポリアミド中空系膜モジュールを使用したプラントでの典型的な前処理、

塩素処理の例を見ることができる。

C. 渡名喜村簡易水道海水淡水施設⁴⁷⁾

沖縄県渡名喜村は小島に位するため、河川と呼べる川もなく往時より天水に頼ってきたが、1987年、総工費約 3億 6千万円を投じ、簡易水道施設が完成した。ポリスルホン系、8 インチのスパイラル型合成複合膜を使った逆浸透法造水によるこの施設は、自動運転制御を始め、各種最新鋭の設備で構成され、期待にたがわぬ清澄なうまい水を豊富に提供している。

1) 施設概要

表 3.1.7 施設の概要⁴⁷⁾

施設能力	240m ³ /D
海水淡水化方式	逆浸透法一段脱塩
運転圧力	45~55kg/cm ²
回収率	45%
逆浸透膜	ポリスルホン系8インチスパイラル型合成複合膜
取水方式	海水；海岸深井戸（2 連） 鹹水；既設井戸（2 か所）
取水量	海水；490m ³ /D、鹹水；90m ³ /D
受電設備	105KVA

注) 特に殺菌、殺藻に関する
ことのみ記載

2) 浄水水質

表 3.1.8 浄水の水質⁴⁷⁾

項 目	検査結果	水道法に定める水質基準値
塩 素 イ オ ン	65.3mg/l	200mg/l 以下
蒸 発 残 留 物	210mg/l	500mg/l 以下
pH 値	6.9	5.8 ~8.6
カルシウム・マグネシウム (硬度)	42.0mg/l	300mg/l 以下
有 機 物 (過マンガン酸カリウム消費量)	検出せず*	10mg/l以下
大 腸 菌 群	検出せず*	検出されないこと
臭 気	なし	異常でないこと

3) 海水淡水化施設フローダイアグラム

図3.1.7 に同施設のフローダイアグラムを示す。

①塩素成分の投入；

海水および鹹水をストレージする着水槽中で殺菌剤として次亜塩素酸ソーダを注入して殺菌、殺藻処理を行う。

②凝集および濾過；

凝集槽に入る前に原海水に凝集剤が投入され、砂濾過槽で濾過後濾過水槽に貯えられる。

③脱塩素および脱酸素；

次いで還元剤を投入し、反応槽で脱塩素、脱酸素処理を行う。スケール生成防止のため、スケール抑制剤も同時に投入される。

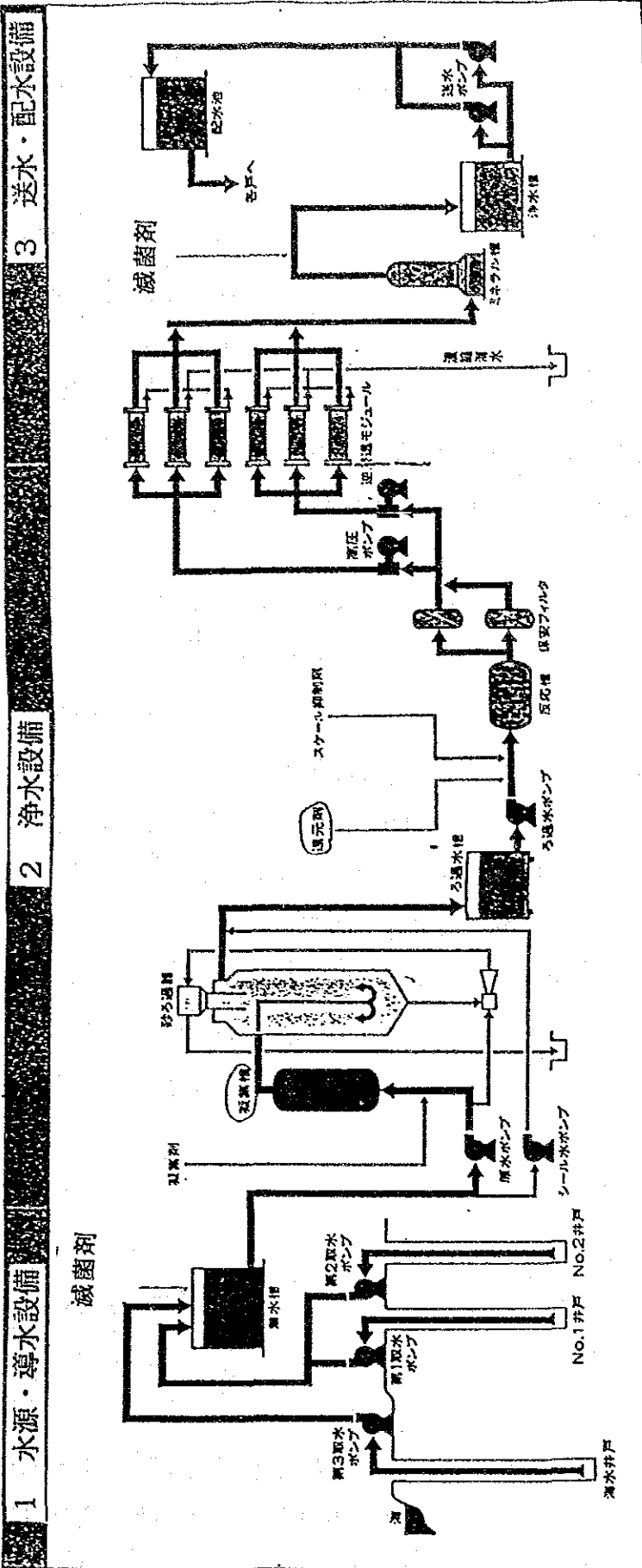


図 3.1.7 海水淡水化施設フロー図(47)

④RO膜による海水淡水化；

RO膜はポリスルホン系合成複合膜で一段脱塩する。原海水はRO膜に入る前に遊離塩素と溶存塩素が除去され、膜劣化を防いでいるのが特色として掲げられよう。

⑤後処理用塩素；

透過水はミネラル槽を通過して味付けされ、さらに次亜塩素酸ソーダの添加によって殺菌され、水質基準を保持しながら浄水として浄水槽に貯えられる。

D. 三菱逆浸透法海水淡水化プラント設備⁴⁸⁾

本プラントは三菱重工業（株）が長崎県「長崎オランダ村」の一会社と契約し、1992年3月完成、引渡しを目標として製作、建設中のものであるが、RO膜が酢酸セルロース中空系型モジュールであり、殺藻、滅菌剤に次亜塩素酸ソーダを使用している例として興味深いので報告する。

1) 仕様

表3.1.9 設備の仕様⁴⁸⁾

型 式	逆浸透法海水淡水化装置
生産水量	1000m ³ /D (500m ³ /D X 2系列)
膜モジュール	中空系型 (酢酸セルロース系使用との説明がある)
生産水性状	蒸発残留物： 500mg/l 塩素イオン： 200mg/l pH : 5.8 ~8.6
完成引渡日	1992年 3月

2) フローダイアグラム

図3.1.8 は同プラントのフローダイアグラムを示す。RO造水装置は取水前処理設備、RO設備、後処理設備で構成されている。

①塩素成分の投入；

殺藻、滅菌のため、前処理設備で次亜塩素酸ソーダが添加されると説明されている。取入口投入か、あるいは原水タンク投入か明示されないが、原海水送水管中の藻の繁殖の問題も予測されることから、取水口への投入が予測される。

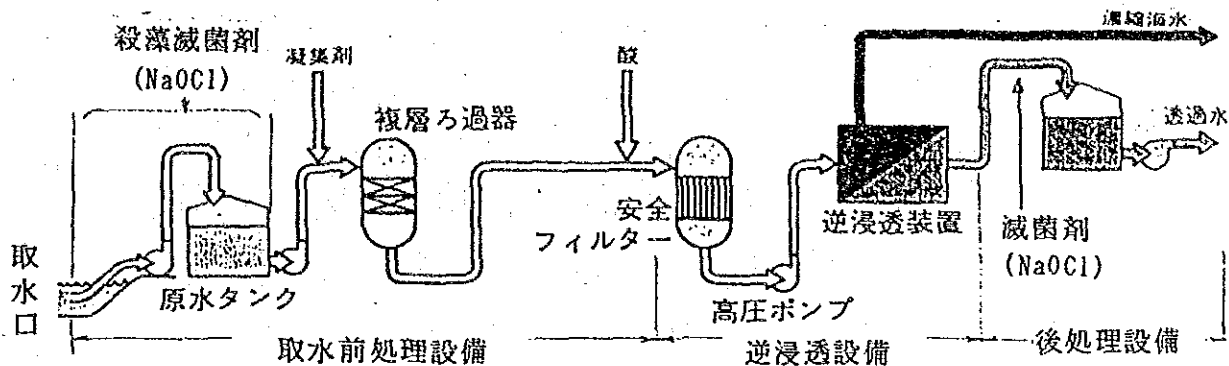


図3.1.8 フローダイアグラム⁴⁸⁾

②凝集および濾過；

次いで凝集剤を添加し、フロックを形成させた後、複層濾過器で濾過する。次いで酸投入によりpH調整し、安全フィルターを経てRO設備に送水される。

③RO膜による海水淡水化；

さらに濾過水はRO膜の高圧ポンプで50~70kg/cm²程度に加圧され、酢酸セルロース系中空糸型RO膜に供給され、供給水の約40%が膜を通過して淡水となる。取水前処理設備で投入された塩素成分は、脱塩素処理されることなく、酢酸セルロース膜に入っていることは前述3.4.2の①項の茅ヶ崎臨海研究施設、三酢酸セルロース使用の場合の技術的考え方と類似性が認められる。

④後処理塩素；

後処理設備ではこの透過水にアルカリおよび滅菌剤が添加され、飲料水となる。原海水は取水、前処理ですでに殺藻、滅菌剤として亜塩素酸ソーダが投入されており、脱塩素処理もされていないので透過水には遊離塩素はそのまま残留しているが、さらに後処理設備で滅菌剤を投入していることは留意するに値しよう。

E. 住友金属工業(株)鹿島製鉄所13,400m³/D脱塩設備⁴⁹⁾

本プラントは鹿島工業地帯にあり、被処理原水は鹿島工業用水から取水されている。同用水は北浦の富栄養化した有機質の多い、かつ生物、藻類の繁殖し易い湖水であり、また海水の影響を受けるために、その塩素イオン濃度は150~400mg/lの範囲に変動している

50)。本プラントの問題点は、供給される被処理原水中の有機物、微生物や藻類の繁殖による汚染が発生することであり、このため前処理が難しかったとされている⁶¹⁾。経時的に技術的な改良がなされながら増設され、現在10基計13,400m³/Dとして運転稼働されている。

1) 現行稼働プラント⁵²⁾

① 設備仕様；

表3.1.10は同プラントのうち特に殺菌、殺藻に重点をおいて記載する。

表3.1.10 前処理設備の仕様⁵²⁾

処理能力、水質	18,000m ³ /D X FI ₁₅ 3 以下
凝集反応槽	600m ³ /hr X 2基
加圧浮上分離槽	型式；クリフローター 600m ³ /hr X 2 基
濾過器	型式；動式二層濾過器 300m ³ /hr X 4基
塩素注入装置	次亜塩素酸ソーダ注入、ポンプ定量注入
凝集剤注入装置	利アルミニウムクロライド 注入、ポンプ定量注入
硫酸注入装置	硫酸注入 ポンプpH調整流量制御注入方式
スケール・インヒビター注入装置	ミズクリン注入 ポンプ定量注入方式

表3.1.11 RO 膜の脱塩装置の仕様⁵²⁾

脱塩水量X脱塩率	13,400m ³ /D X 93 ~95%
回収率	80~85%
運転操作圧力	20~32kgf/cm ²
膜モジュール装置	型式；スパイラル型逆浸透膜装置 1,000、1,300、1,500m ³ /D X 10基 膜エレメント；型式スパイラル型酢酸セルロース系膜 F. System社（米国）製ROGA型、 東レ（株）製SC型

表 3.1.12 後処理設備の仕様⁵²⁾

処理能力 X 水質	14,000m ³ /D X 残留塩素0.1ppm pH 7.0±0.2
脱炭酸塔	型式；強制通風充填塔型 4,000m/hr X 4基
活性炭濾過器	型式；充填塔型 200m/hr X 4基

② フローダイアグラム；

図3.1.9 は同プラントのフローダイアグラムを示す。

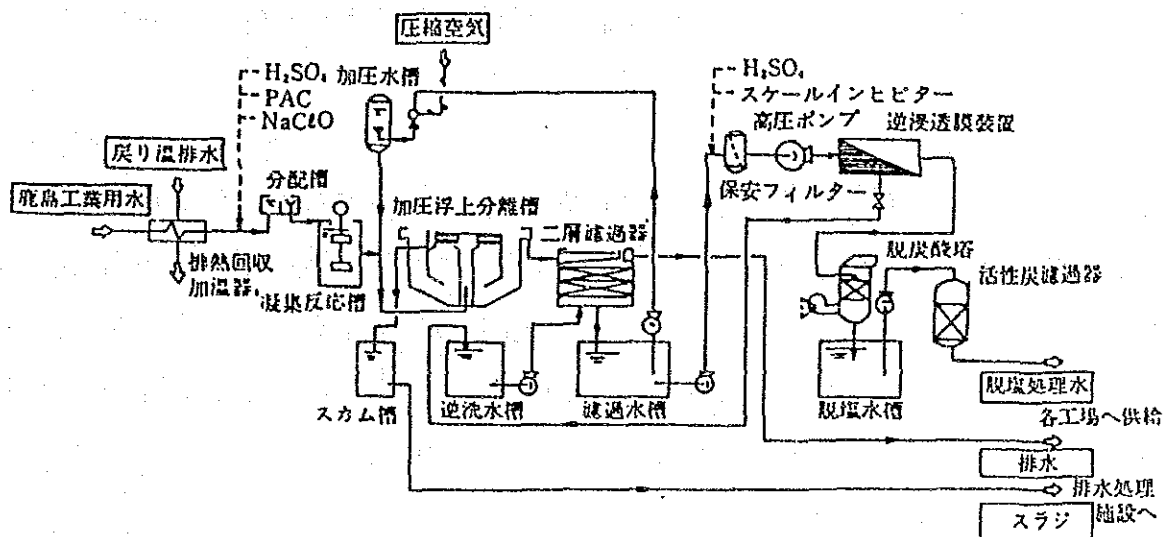


図3.1.9 住友金属工業（株）鹿島製鉄所13,400m³/D脱塩設備系統図⁵¹⁾

本プラントは同製鉄所内の自家発電所のボイラ用水を製造するイオン交換樹脂装置の前脱塩装置であるが⁵³⁾、1971年末に建設され、遂次改良、増設を経て前述の表3.1.10～12に記載のプラントとなったが、膜の汚染を勘案してスパイラル型RO膜に決定された⁵⁴⁾といわれる。

膜エレメント10基はUOP社製ROGA型と東レ製SC型とで占められ、いずれも酢酸セルロース系である。以下、工程管理の要素をまとめておく⁵⁵⁾。

③ 前処理薬品；

原水の前処理濾過を精度よく行うためには原水中の濁質除去に適した濾過条件が重要であるとして、滅菌用の塩素、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム、pH調整剤として H_2SO_4 を投入している。

④ 凝集および濾過；

原水の性状から濁質分離機能を強化するため、加圧浮上分離槽を採用し、濾過のため二層濾過器を採用している。

⑤ RO膜設備；

用水処理の場合は圧力 $10\sim 30\text{kgf/cm}^2$ で、海水淡水化の場合は海水の浸透圧が高いため圧力 $50\sim 60\text{kgf/cm}^2$ で運転される。また何ら脱塩素を経ることなく酢酸セルロース膜に被処理水は圧入される。

⑥ 膜の滅菌処理；

運転中の滅菌処理として膜モジュール内で繁殖するのを防ぐため、塩素滅菌を行い、膜内の残留塩素が $0.5\sim 1.0\text{ppm}$ となるように注入する。運転休止中にモジュール内での微生物の繁殖を防ぐため、滅菌剤を注入し、時々その濃度をチェックする必要があると述べている⁵⁶⁾。この塩素滅菌処理による運転管理技術は、(財)造水促進センター茅ヶ崎臨海研究施設の項で記述した技術手法と全く同じものと考えてよい。

2) 塩素および微生物による酢酸セルロース膜の劣化⁵⁷⁾

本脱塩プラントを紹介している同じ報文は、さらに同プラントのRO膜として使用されている酢酸セルロースを典型的な例にとり膜の化学的、生物的劣化を取上げている。

① 酢酸セルロース膜の塩素による劣化；

一般に滅菌剤として用いる次亜塩素酸ナトリウムの添加は、必要最小限に留めて残留塩素濃度を 1mg/l 以下に調整する必要があるとし、塩化ナトリウム水溶液に対する溶質分離率の低下を述べた大矢らの報文⁵⁸⁾を紹介している。

② 微生物による生物的劣化；

微生物により膜が資化され、膜表面が損傷されたり、微生物の代謝物によって膜が化学的に劣化することがあるとし、酢酸セルロース製RO膜の劣化についての本村らの電子顕微鏡写真での観察結果⁵⁹⁾を紹介している。即ち、劣化膜表面には $1\sim 10\mu\text{m}$ の大きさの微

生物コロニーが観察され、菌体数は 2×10^6 個/cm² がカウントされて、膜は明らかに資化されている。膜性能としては塩除率が25% 低下し、水透過流束が2.5m³/m²D に上昇してピンホールのあいた性能パターンを示したと述べている。

このような生物的劣化を防止するためには、前処理システムで十分に殺菌処理を施す必要があるとし、また別に、ROシステムは本来溶質を分離することが主目的であり、濁質を分離するものではないので、前処理でこの濁質を可能な限り除去しておく必要があると述べ、安定した運転性能を保持するためには第一に優れた前処理設備の運転管理が最も重要であると強調している⁶⁰⁾。

表3.1.13 塩素による膜の溶質分離率低下 (計算値)

検討 RO 膜 対象水溶液 運転条件	酢酸セルロース NaCl 35,000mg/l 水溶液 (海水の塩分濃度に相当) 圧力: 60atm、温度25°C	
次亜塩素酸ナトリウムの 膜面上の濃度	1mg/l	4mg/l
初期分離率	94.1%	94.1%
3万時間後の分離率の低下	94.0%	90.1%

3) 同プラントの技術的検討の経過

同プラントの運転については前述の報文に先立ち、1980年に興味深い技術的検討の経過を述べた報告が同プラントの技術者によってなされている⁶⁹⁾。

① プロセス構成の要点;

当初は図3.1.10に示す濾過水槽の後に活性炭塔 (点線で示す、矢印A) に通し、ここで充分残留塩素を除去した後、メディアフィルター、熱交換器を経て芳香族ポリアミド膜製 (デュポン社製B-9 パーミエーター) ROブロックへ圧入して脱塩処理水を得ていた。芳香族ポリアミド膜であるからバクテリアの繁殖による膜汚染や劣化はないものとし、前処理での殺菌用塩素を活性炭塔にて完全に残留塩素を除去した。またこの処置は遊離塩素による劣化を避ける上からも適切であると当初 (1975年5月当時) は考えられていた。しかる

に運転開始後6 か月、活性炭塔以降の配管系に多量のバクテリアスライムが発生し、これによってRO膜が閉塞し、性能低下をきたした。

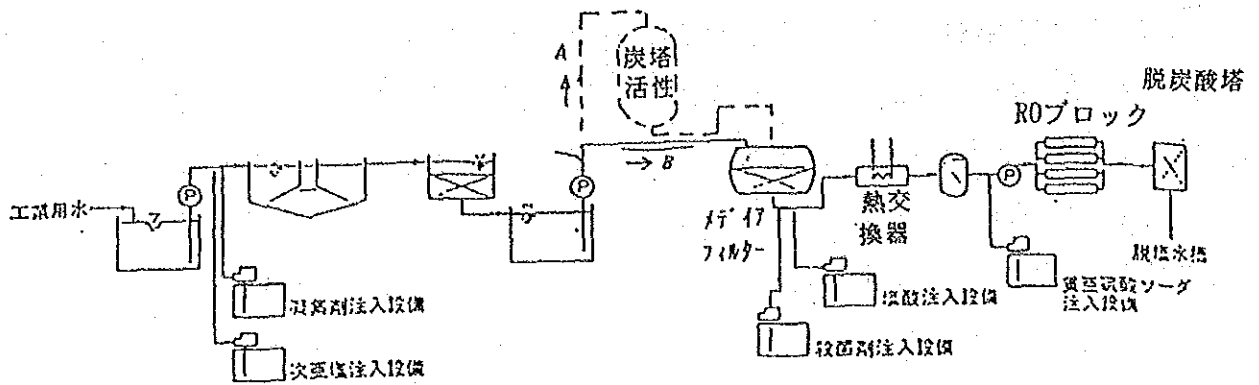


図3.1.10 フロー・ダイアグラム⁶⁹⁾

② 改造の要点；

種々検討後、次の結論に達したと述べている。

活性炭塔に塩素殺菌原水を通すのをやめ、この代りに、ROブロック圧入ポンプの直前に塩素還元剤（重亜硫酸ソーダ）を注入し、遊離塩素の残留するラインをできるだけ長くとり、バクテリアスライムの発生を抑制する手段をとった。しかし最終的手段としては、芳香族ポリアミド膜に変質など与えない殺菌剤を選定し、図3.1.10 C点に本殺菌剤を注入して問題の解決をみたとして、図3.1.11のごときプラント運転の結果を本報文は掲げている。

③ 最近の同プラントの運転状況；

以上のような技術的検討がなされたが、最近の同プラントのRO膜脱塩装置の膜材質を見ると、前出の表3.1.11に記載のごとく芳香族ポリアミド系ではなく、いずれも酢酸セルロース系で、図3.1.9 に示したように殺菌も塩素系であると言われていることは注目を引く。

3.1.5 塩素注入設備

(1) 概要

塩素注入機（塩素滅菌機）自体はすでに商業ベースで市販されており、装置も安全で確実であり、問題はないとされている⁶¹⁾。しかしながら塩素自体、元来刺激臭を伴う有毒ガスであるから細心の留意が必要である。

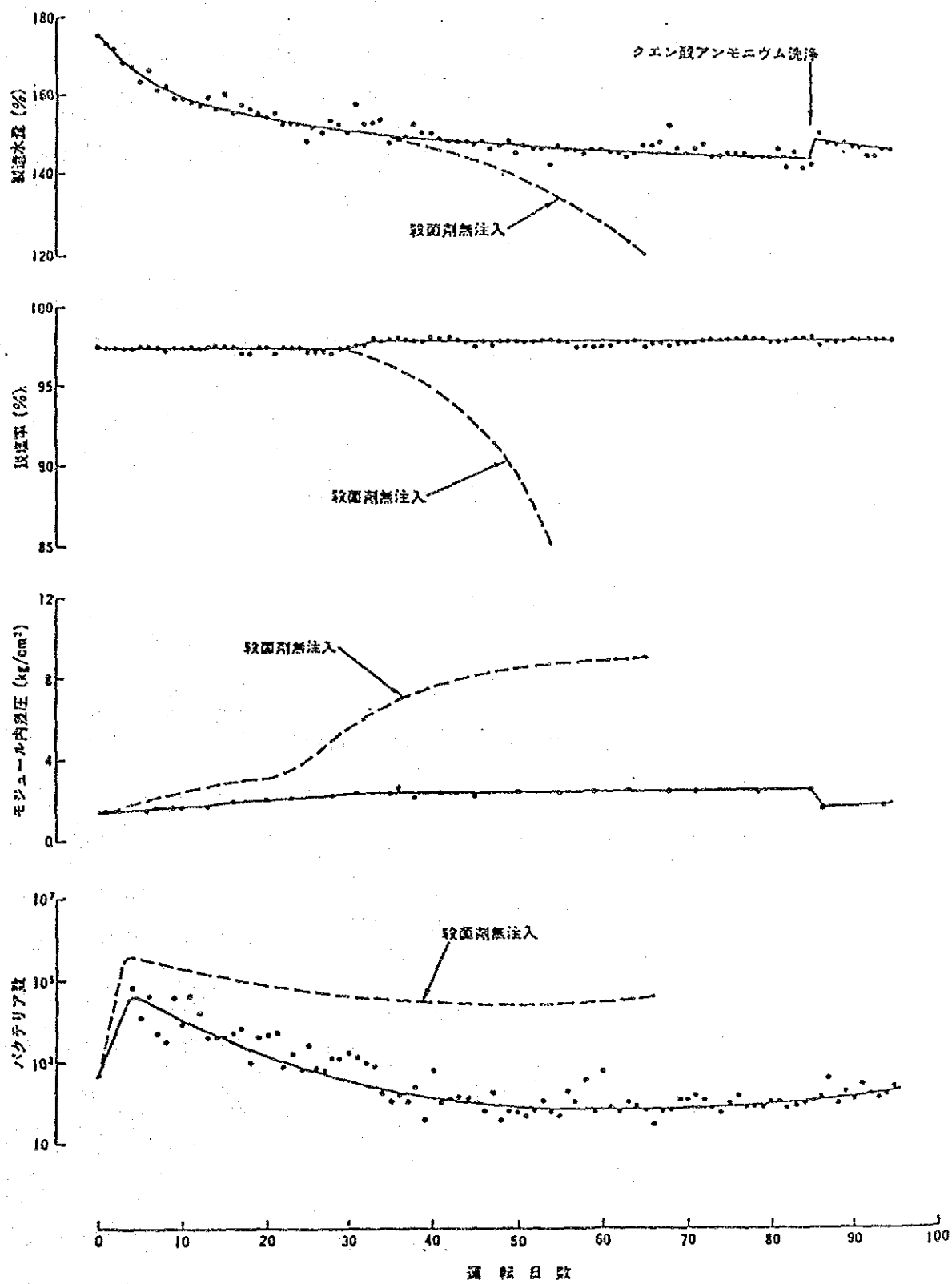


図3.1.11 性能の経時変化⁶⁹⁾

特に被処理原水量が大きい場合（例えば上水道）は注入塩素濃度を数ppm として一日当りの注入量が数トンに及ぶこととなり、このような大規模な塩素注入設備では単に数多くの注入機を設置することが必要となるばかりでなく、液体塩素輸送用のタンクローリー、受入設備、貯蔵用液化塩素タンク、気化器、ガス溜りなど一連の主要設備の他、塩素圧送用空気のコンプレッサー、緊急事故時、シャットダウン時用の中和設備などが必要となる。またプラント運転のための電気計装設備の規模も機器設備全体の約30% の設備費を占めるに至る。

(2) 塩素注入機とその操作法⁶²⁾

A. 型式

塩素注入機は大別して乾式と湿式とがあり、乾式方式は直接塩素ガスをディフューザーやインジェクターを用いて注入する方式であり、湿式方式はまず少量の水に混合溶解して一旦濃厚塩素水を作り、これを処理水中に注入する方式である。

図3.1.12、図3.1.13はそれぞれ乾式、湿式塩素注入機を示す。

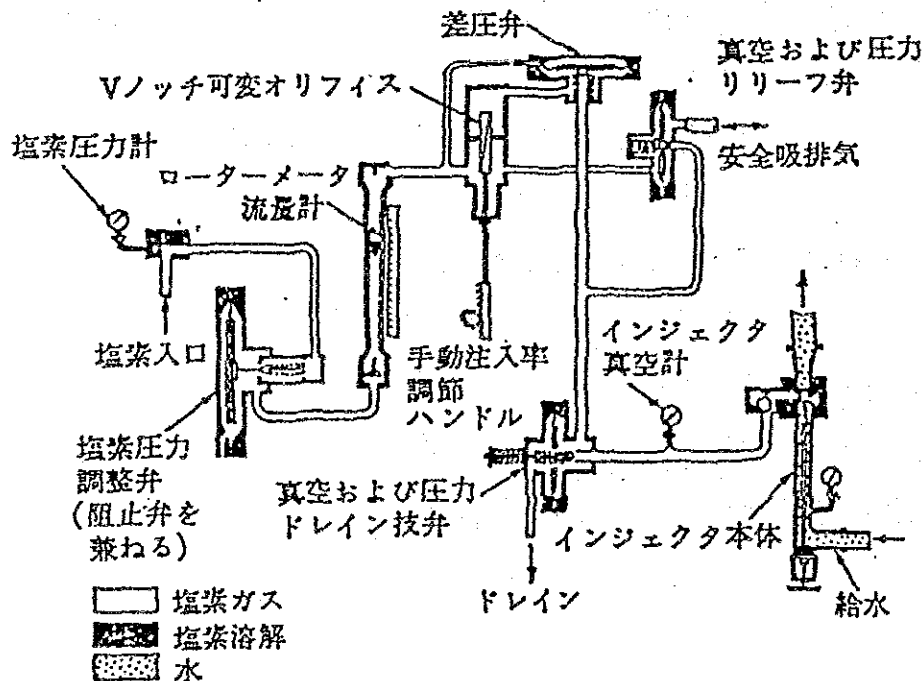


図3.1.12

W&T 社、A-721、乾式塩素注入機

611

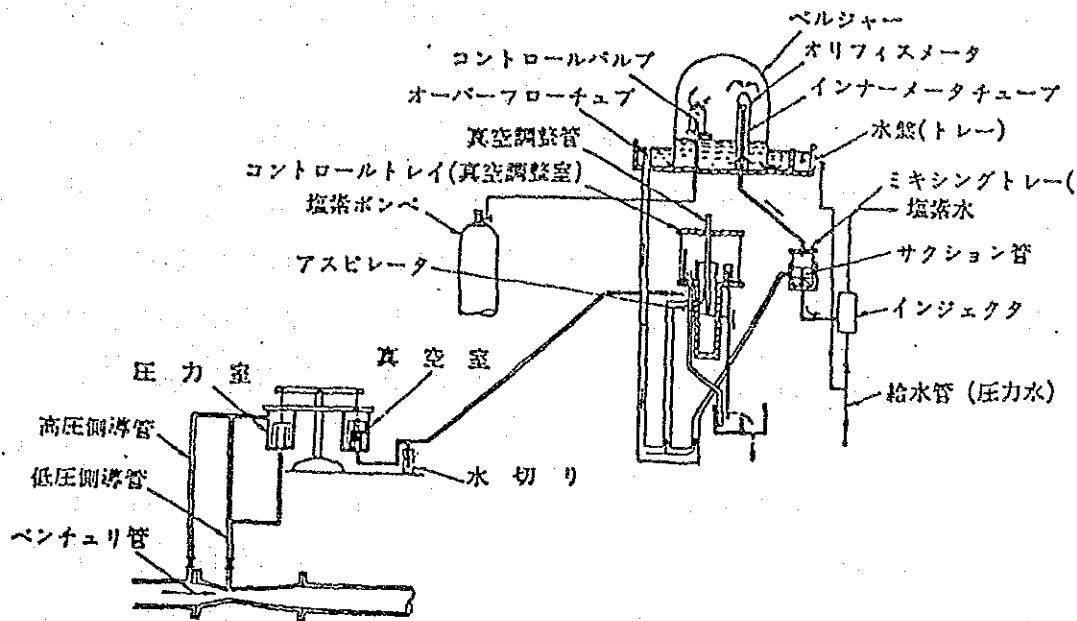


図3.1.13 流量比例湿式塩素注入機 ⁶²⁾

B. 運転操作上の注意事項

塩素注入機自体の運転操作については本報文は次のように要約される。

予備機設置；

塩素注入機は故障を生じ易いから必ず予備機を設置し、また予備機を含めて常によく整備して絶対に塩素注入を中断しないようにと強調しており、これによって給水の塩素濃度の基準値を常に確保するよう求めている。

注入量のコントロール；

機器の注入容量の最大量近辺での注入操作の場合は注入量が不安定となり、故障を生じ易い。また逆に注入容量に比べ注入量が少ないと計量器の目盛り幅が狭いので、調整が不正確になりがちとなる。常時は注入器容量の60~80%の範囲での運転操作が望ましいと述べている。

塩素注入室の室温コントロール；

塩素は圧力、温度によって気液の平衡状態が転移することは3.2 (1) の塩素の物理的および化学的性質によっても分る。ガスの気化を容易に安定化するため、寒冷時でも塩素注

入機が設置されている室の温度を15～20℃に保持することが必要である。電熱器などで直接加熱して気化した場合、塩素ガスが注入機に入ってから急に冷却されて再液化し、機械を詰まらせることがあるから直接加熱を避けて間接保温することを薦めている。

C. 必要注入機台数の推定

塩素注入設備の規模は被処理原水量 (T/D) によって変えることは当然のこととし、さらに季節の推移や風水害シーズン時期の一時的増水によって殺菌、殺藻する場合の細菌、藻の数量が平均値より著しく増大する時期や日があることを考慮に入れる必要がある⁶³⁾。また予備機の欠かせないことについても3.5.2の②項ですでに述べた。計算にあたって本技術資料調査の造水プラント仕様のうち、注入機必要台数推定に必要な仕様を記載する。

① 仕様；

造水量 : 30,000T/D

回収率 : 30%

被処理原水量 : 100,000T/D

塩素注入濃度 : 5mg/l⁴⁾

② 必要台数の計算；

使用注入機を図3.1.12および3.1.13に記載したように一本の塩素ポンペ (塩素量50kg/本) から直接取出すものとする。

$$\text{必要注入塩素量} = 100,000\text{T/D} \times 5\text{mg/l}$$

$$= 500\text{kg/D}$$

$$\text{必要台数} = 500\text{kg/D} \div 50\text{kg/台}$$

$$= 10\text{台/D}$$

ただし、細菌、藻の数 (1ml 中の個数) は年間を通してしてみると、年間を通しての平均値の数倍に及ぶ個数の最高値に増大する、という情報もあり、さらに予備機を確実に保持しなければならないことを考慮すると、必要台数は上記の値を大幅に上回ることが推定でき、より合理的なプロセスの組立の必要性が理解されるであろう。またこのように合理化された塩素注入設備プロセスは、バクテリア等の負荷の大きな変動に対しても直に対応できることが次亜塩素酸ソーダなどの塩素源と比べたときのメリットでもあるといわれている。

D. 液化塩素の気化注入設備

現在液化塩素ガスを大量に消費していて、しかも海水淡水化プラントと類似のプロセス

を持つ事業としては上、下水道事業を挙げることができる。

本技術資料調査内容の大綱を過たないため、塩素関係の取扱機器および設備メーカーを訪問し、技術調査をしたが、本項は特に液化塩素の受入、貯蔵、気化、注入、除外設備について聴取したことの内容を記述する。

調査メーカーの会社名、所在地；

会社名 : 日東機械 (株) Nitto Machinery Co.Ltd

本社所在地 : 東京都中央区八重洲1-8-9

設備設計の前提条件；

被処理原水量 : 100,000T/D

造水量 : 30,000T/D

塩素注入濃度 : 5mg/l

年間平均塩素消費日量 : 0.5T/D

最大塩素消費日量 : 2.5T/D

原水量10,000T/D 用塩素注入設備のフロー・ダイアグラム；

図3.1.14は年間平均塩素消費日量が0.5T/D、最大塩素消費日量が2.5T/Dのケースに適合した設備のフロー・ダイアグラムである。筆者らの提示仕様は、本フロー・ダイアグラムシリーズの中でも最小スケールの一ランク上のクラスに属する。

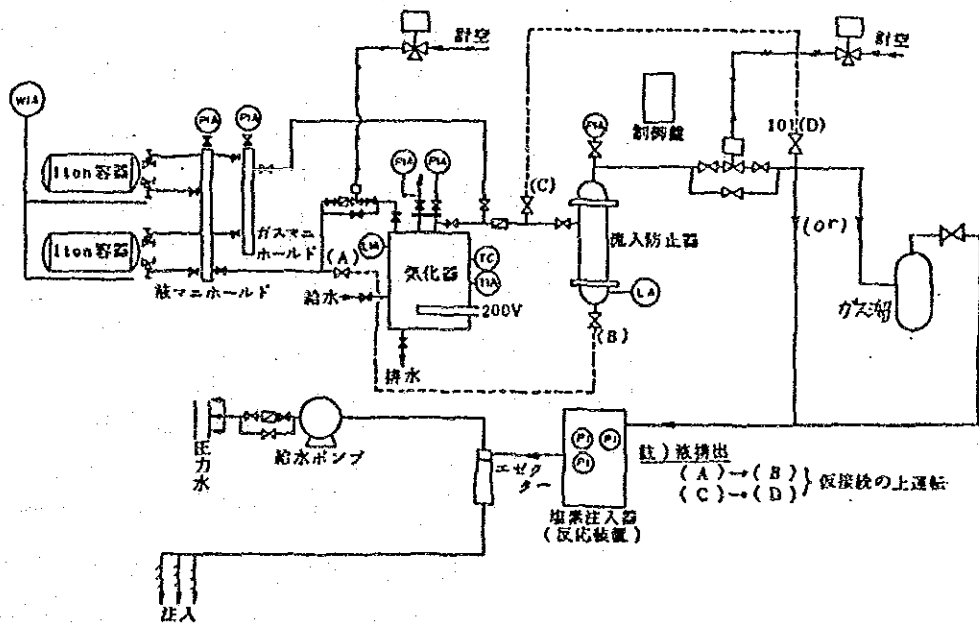


図 3.1.14 フローダイアグラム

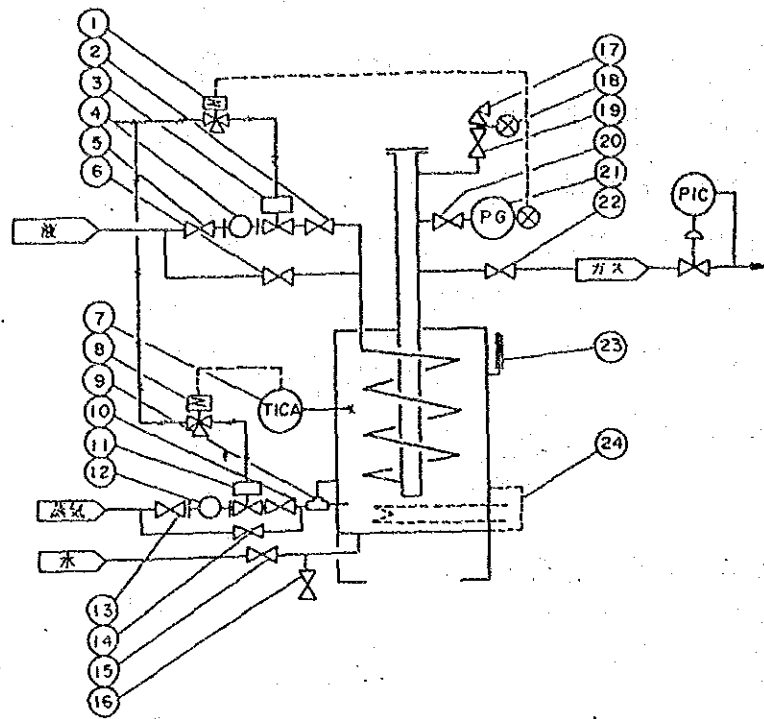


图 3.1.15 蛇管式汽化装置系统图

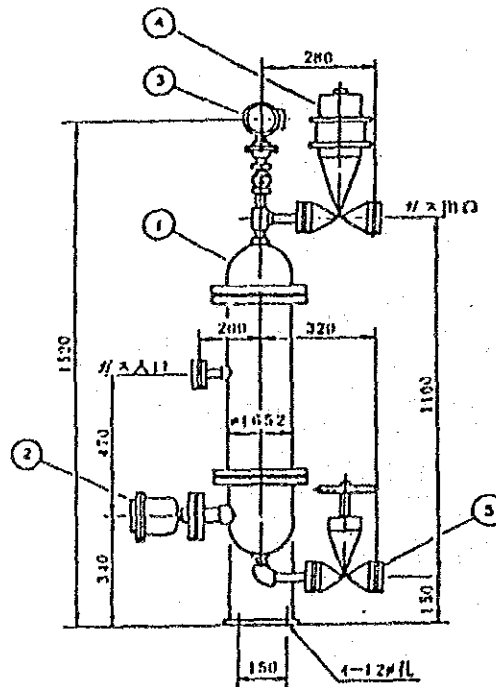


图 3.1.16 流入防止器