

ボイラにおける亜鉛スケールの生成および防止

Formation and Prevention of Zinc Scale in Boiler

浅井 治* 川島 夏樹*
Osamu Asai Natsuki Kawashima

鈴木 勝美** 神林 剛***
Katsumi Suzuki Tsuyoshi Kanbayashi

要 旨

ここ数年来、国内の重油専焼ボイラの蒸発管において発生した破裂事故を調査したところ、管内面スケールは従来と非常に異なり、スケール中に多量の亜鉛が含まれていた。この事故原因を解明するために水処理方式と亜鉛の析出との関連および亜鉛スケールの生成機構について検討した。その結果、高温水中に亜鉛化合物がある場合 Na/PO_4 のモル比 2.0 以下のリン酸ナトリウム溶液中ではリン酸亜鉛が生成するが、モル比 2.5 と 3.0 のリン酸ナトリウム溶液およびアンモニア水の場合は酸化亜鉛が生成することを明らかにした。また、亜鉛を含んだボイラスケールも低リン酸塩処理を行なうことによりスケール中の亜鉛は減少することがわかった。したがって、亜鉛析出のおそれのあるボイラではボラタイル処理およびリン酸塩処理を採用するよりは、第二リン酸ナトリウムによる低リン酸塩処理を採用したほうがよいことを明らかにした。

1. 緒 言

発電用ボイラの水処理技術はボイラの大容量化に伴い徐々にではあるが進歩してきた。しかし、蒸気圧力および温度の上昇、熱効率の向上、使用燃料の石炭から重油への移行など、めまぐるしい革新が重ねられた中で、水処理技術は従来ともすればおくれがちになっていた。このため、今日でもなお蒸発管の内部腐食、スケールの生成、局部過熱、管材の膨出などの障害は跡をたない現状にある。

ここ数年来、国内の重油専焼ボイラの蒸発管において発生した硬質亜鉛スケールの生成ならびにそれに伴う蒸発管の破裂事故⁽¹⁾⁽²⁾はこのような水処理技術のおくれを端的に物語っている。筆者らはこのような高熱負荷部分におけるスケールの生成について、その機構を少しでも明らかにすることは、水処理技術の発展にいくらかなりとも寄与するものと考え本研究に着手した。

2. 缶水処理方式の実状

硬質亜鉛スケールの析出により事故を起こしたボイラおよび設計上ほとんど同じ重油専焼ボイラでありながら、それまで事故が発生していないボイラにおける水処理上の相違を検討した。表 1⁽²⁾はこれらボイラの仕様および水処理方式を示したものである。事故を起こしたボイラ A, B および事故には至らなかったが多量の亜鉛スケールが認められたボイラ C においては、ボラタイル処理あるいはそれに非常に近い処理を施したものであるが、異常が認められなかったボイラ D においては低リン酸塩処理が採用されていることがわかった。ボラタイル処理を採用していたボイラ A, B および C で亜鉛の析出が認められ、低リン酸塩処理のボイラ D では亜鉛の析出が認められない点に、この問題解決の糸口があるのではないかと考えられた。

3. 実験方法

3.1 各種亜鉛化合物の反応

亜鉛化合物の反応には長さ 30 mm、厚さ 0.2 mm、直径 5.5 φ の底付き白金チューブを入れたカプセルを用いた。まず、亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸亜鉛および亜鉛約 30% を含んだ実際のボ

* 日立製作所日立研究所 工学博士

** 日立製作所日立研究所

*** 日立製作所機電事業本部

表 1 ボイラの仕様と水処理方式

ボイラ	ボイラ主仕様		水処理方式	備 考
	S/H 出口圧力 (kg/cm ²)	燃焼方式		
A	173	重油専焼	ボラタイル	破裂事故
B	174	重油専焼	ボラタイル類似*	破裂事故
C	174	重油専焼	ボラタイル類似*	事故なし 亜鉛スケール多量
D	174	重油専焼	低リン酸塩	異常なし

* 低リン酸塩処理といわれているが、実際にはボラタイル処理と同じ。

イラスケールを、それぞれ底付き白金チューブに入れ、0.5 mol/l のリン酸溶液、0.5 mol/l のリン酸ナトリウム溶液 (Na/PO_4 のモル比 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 および 3.0)、pH9.5 の希薄アンモニア水および Na/PO_4 のモル比 1.5 のリン酸ナトリウム溶液にアンモニア水を加えて pH を 9.5 に調整した溶液を 0.5 cc ずつ封入した。なお、カプセル内の亜鉛化合物の量はリン酸およびリン酸ナトリウム溶液中のリン酸イオンに対して当量になるようにした(亜鉛化合物がすべてリン酸亜鉛 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ になるとして計算した)。温度 100~350 °C で 100 時間反応させたのち、カプセルを切り開き、底付き白金チューブ内に生成している固体反応生成物および残留溶液を採取して分析に供した。本実験に使用した試薬はいずれも市販の特級試薬である。

3.2 反応液および反応生成物の分析法

反応液はそのまま、固体反応生成物はリン酸イオンが検出されなくなるまで純水で洗浄したのち、過塩素酸で溶解したものを分析試料とした。リン酸イオンは第一リン酸カリウムを標準液として、モリブデンブルー吸光光度法⁽³⁾により分析した。

3.3 反応生成物の同定

3.1 で調製した反応生成物の組成はガイガーフレックス (Geigerflex) 形 X 線回折装置を用いて、自記記録法および試料の少ない場合は粉末カメラ法により同定した。使用した X 線管球は Co でフィルタに Fe を用いた。亜鉛を含んだ実際のボイラスケール中の亜鉛の分布は試料を樹脂に埋め込んだのち、日立 XMA-5 形 X 線マイクロアナライザで測定した。

表2 ボイラAのスケールの分析結果 (%)

Fe	Cu	Ni	Zn	Si	Mn
9.0	9.5	9.1	30.8	2.6	2.2

表3 亜鉛化合物を 350°C の純水およびアンモニア水 (pH 9.5) 中で 100 時間処理した後の生成物の組成

最初の組成 溶液	Zn	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ²⁺ *
純水	ZnO	ZnO	ZnO	Zn ²⁺
pH 9.5 NH ₄ OH	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO

* Zn²⁺ は ZnSO₄ として添加

表4 亜鉛化合物を 350°C の 0.5 mol/l リン酸ナトリウム溶液中で 100 時間処理した後の生成物の組成

Na _x H _{3-x} PO ₄ の x の値	Zn	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ²⁺ *
0	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂
0.5	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂
1.0	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂
1.5	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂
2.0	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	ZnO Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂
2.5	ZnO	ZnO	ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂
3.0	ZnO	ZnO	ZnO	Zn ₃ (PO ₄) ₂

* Zn²⁺ は ZnSO₄ として添加

4. 実験結果および考察

4.1 ボイラチューブ内面付着スケールの分析結果

4.1.1 スケールの化学分析結果

表1のボイラAにおいてチューブ破損事故時に採取したチューブよりハク離したスケールの分析結果を表2に示した。スケールの主成分は亜鉛であり、約30%含まれている。銅およびニッケルも10%近く含まれているが、この程度の銅、ニッケルは亜鉛析出による破損事故を起こしていないボイラにおいてもしばしば認められるものである。

4.1.2 スケールのX線回折結果

表2に示したスケールのX線回折結果は図1に示すとおりである。スケールの組成は酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛、銅、酸化第二銅および四三酸化鉄より成っていることがわかった。

4.1.3 スケール中での亜鉛、鉄およびニッケルの分布

表2と同じスケールを樹脂に埋め込みX線マイクロアナライザにより、スケール断面方向の亜鉛、鉄およびニッケルの分布を測定した。図2はその結果および測定した部分の断面の顕微鏡写真を示したものである。この図において右側が母材(ボイラチューブ)側である。亜鉛、鉄、ニッケルともスケール中にほぼ一様に分布しており、それぞれ30%、8%、10%程度含まれていた。銅については測定結果を示さなかったが、図2の断面写真からも明らかのようにスケールの表面層に集中していた。

4.2 各種亜鉛化合物のアンモニア水およびリン酸ナトリウム溶液中での反応

4.2.1 アンモニア水中における亜鉛化合物

亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛および亜鉛イオン(硫酸亜鉛の形で添加)を350°Cにおいて、純水およびpH9.5のアンモニア水中

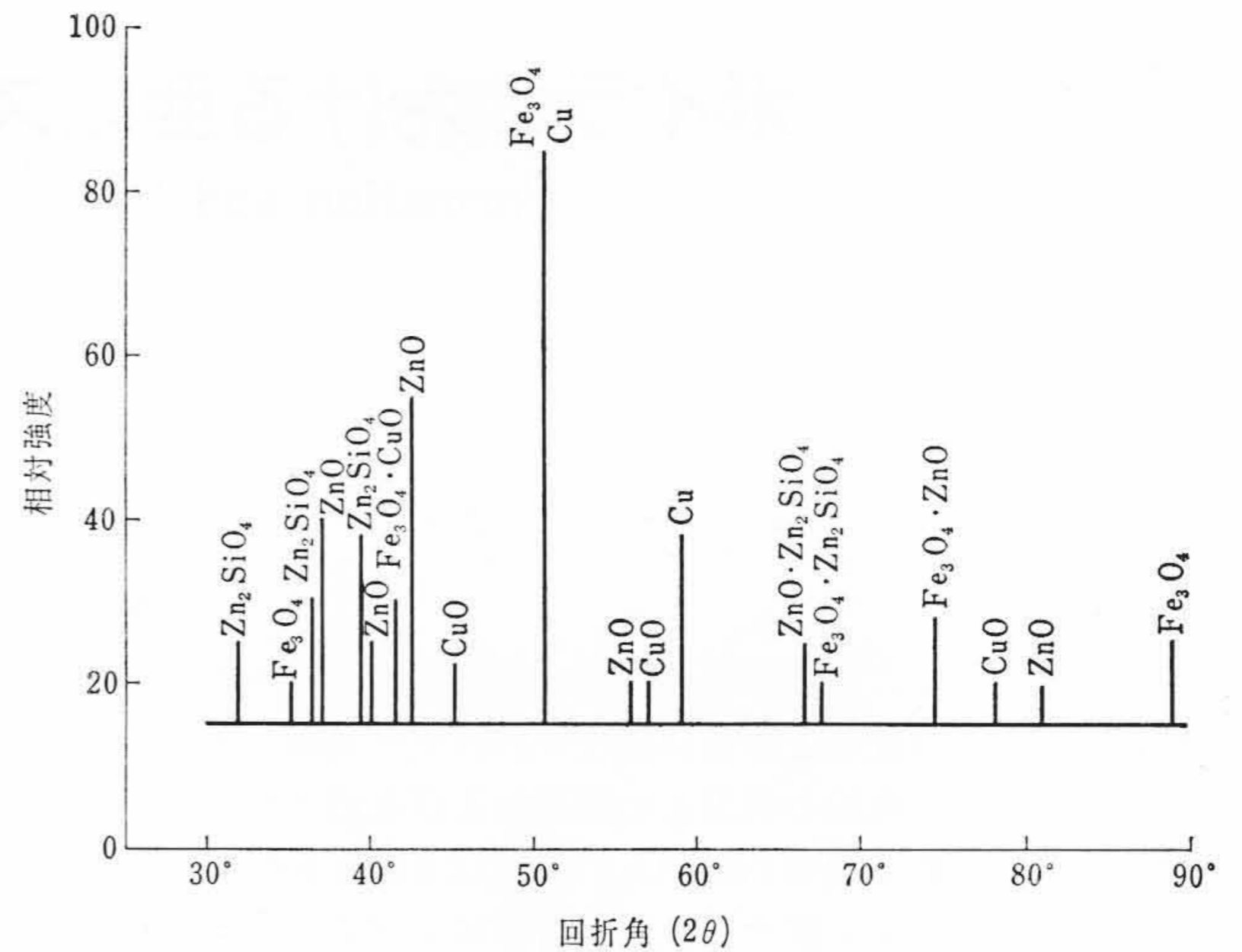


図1 ボイラスケールのX線回折結果

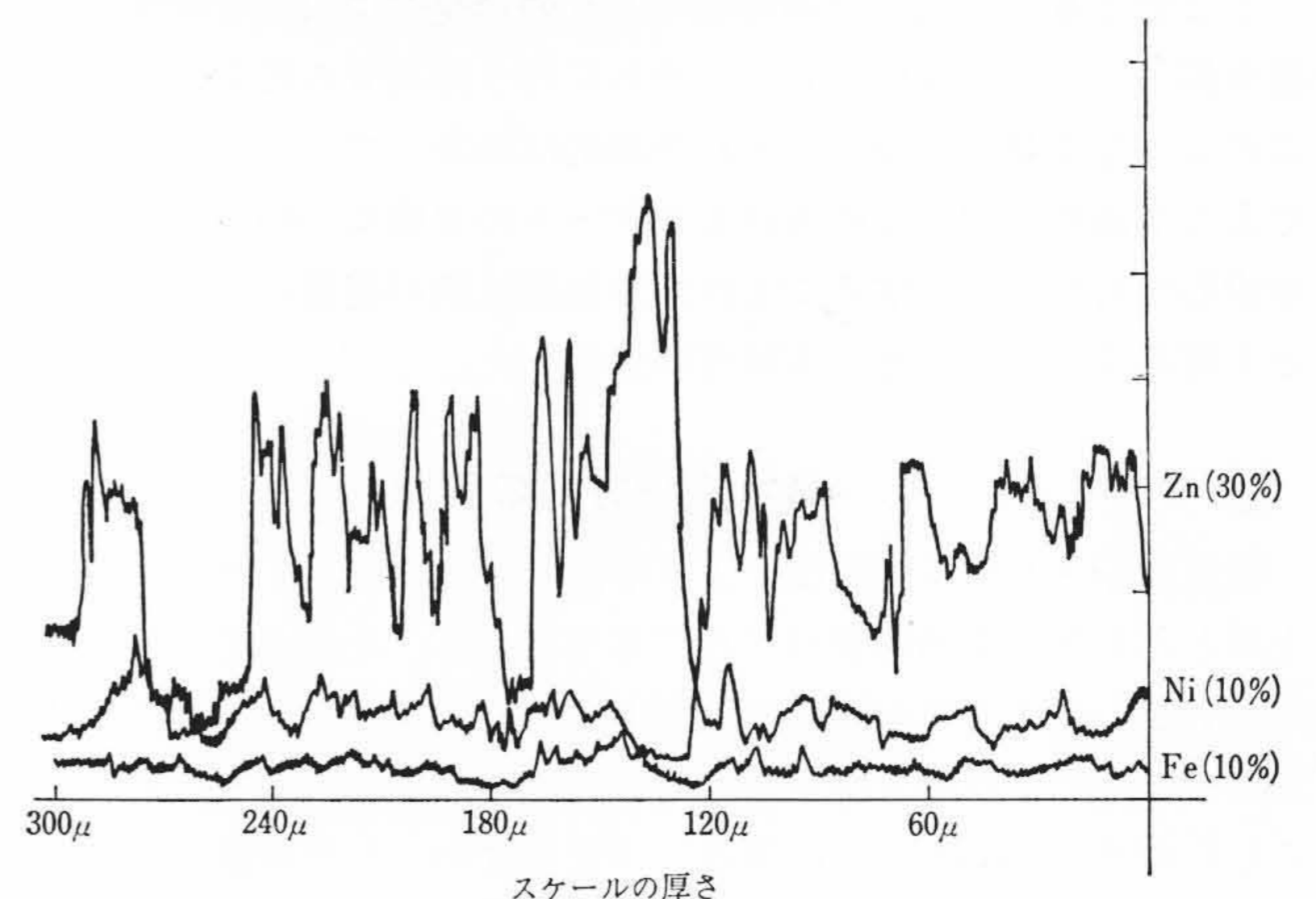
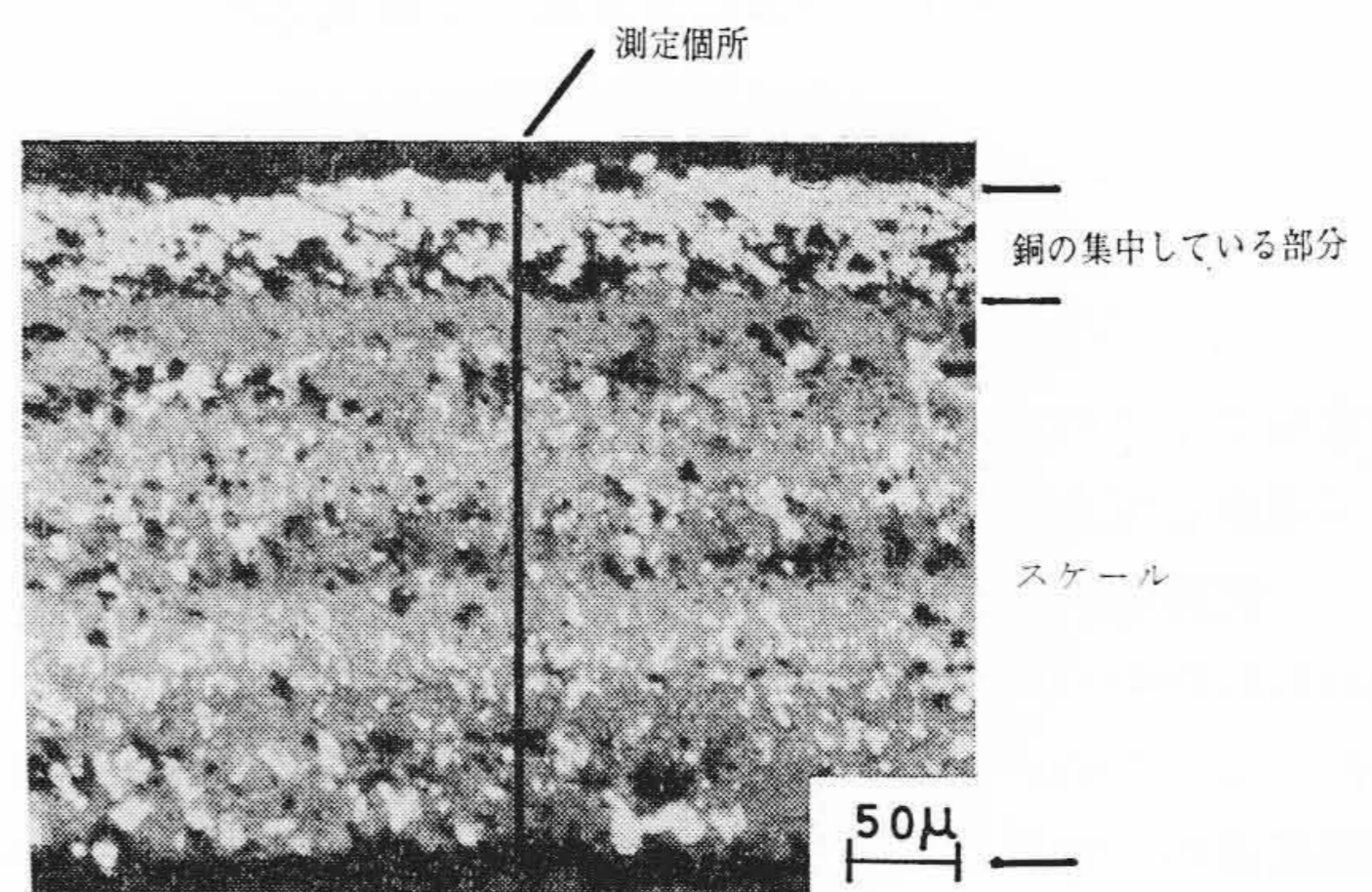


図2 X線マイクロアナライザによるボイラスケール中の亜鉛、ニッケルおよび鉄の分布

で100時間処理したのちの反応生成物をX線回折により同定した結果は表3に示すとおりである。反応生成物は純水中での亜鉛イオンの場合のほかはいずれも酸化亜鉛であり、したがってボイラ水中に持ち込まれる亜鉛は、ボラタイル処理を採用している限り、すべて酸化亜鉛となるはずである。このことは4.1で述べたボラタイル処理の場合のスケール中の亜鉛が大部分酸化亜鉛として存在していたことと一致する(一部はケイ酸亜鉛の形で存在する)。

4.2.2 リン酸ナトリウム溶液中における亜鉛化合物の反応

亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛および亜鉛イオンを350°Cにおいて、Na/PO₄のモル比0~3.0のリン酸ナトリウム溶液(濃度0.5 mol/l)中で100時間処理した後の反応生成物をX線回折により調べた結果は表4に示すとおりである。モル比3.0や2.5の場合

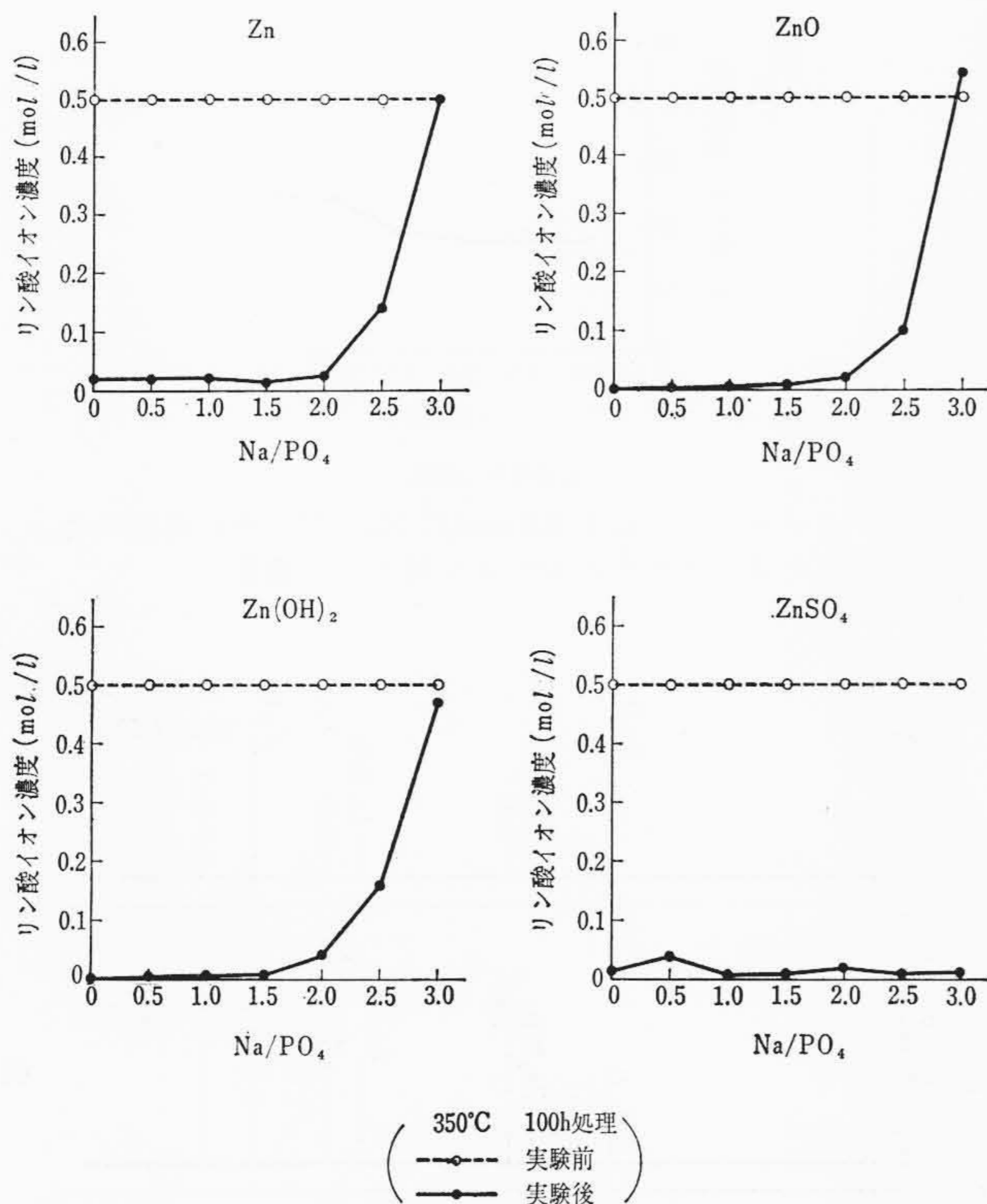


図3 亜鉛化合物を0.5 mol/lリン酸ナトリウム溶液中で処理した後の残留溶液中のリン酸イオン濃度

には亜鉛イオンの場合を除き、いずれもアンモニア水の場合と同じように酸化亜鉛しか検出されなかった。モル比2.0と1.5の場合には主成分が酸化亜鉛であり、そのほかにリン酸亜鉛が検出された。モル比1.0と0.5では、リン酸亜鉛と酸化亜鉛が検出されたが、出発物質が亜鉛の場合には酸化亜鉛が主成分であり、酸化亜鉛および水酸化亜鉛の場合にはリン酸亜鉛が主成分であった。モル比0の場合にはリン酸ナトリウムのモル比に関係なくリン酸亜鉛のみが検出された。このようにモル比0.5~2.0の場合にはリン酸亜鉛と酸化亜鉛の両者が生成しているが、これははじめに使用した亜鉛、酸化亜鉛および水酸化亜鉛とも粉末状のものであるため、その内部までリン酸亜鉛が生成していなかったことによるものであろう。また、モル比2.0や1.5の場合に主成分が酸化亜鉛であり、モル比1.0や0.5の場合に主成分がリン酸亜鉛であるということは、前者のほうがリン酸亜鉛が生成しにくい条件であることを示している。なお、このようにして生成したリン酸亜鉛は900°C程度まで安定に存在しうるものである⁽⁴⁾。

リン酸ナトリウム溶液中において、上記の反応生成物を取り出した後の残留溶液中のリン酸イオンの分析結果は図3に示すとおりである。なおこの際、分析試料の採取量が0.1 ccであったため、かなりの分析誤差を伴っている。亜鉛、酸化亜鉛および水酸化亜鉛の場合はモル比0~2.0の範囲では残留溶液中にほとんどリン酸イオンは検出されず、ほとんど消費されていた。モル比2.5の場合の残留リン酸イオン濃度は0.1~0.15 mol/l、モル比3.0の場合には処理前の濃度とほぼ同じ0.5 mol/lであった。すなわち、モル比が0~2.0の範囲ではリン酸イオンが亜鉛と反応して、リン酸亜鉛が生成するが、モル比2.5では一部しか反応せず、3.0になるとほとんど反応しないことを示している。出発物質が亜鉛イオンの場合にはモル比に関係なく、残留溶液中にリン酸イオンは検出されず、ほとんど消費されていた。

反応生成物および残留溶液の両方からの検討結果はほぼ一致し

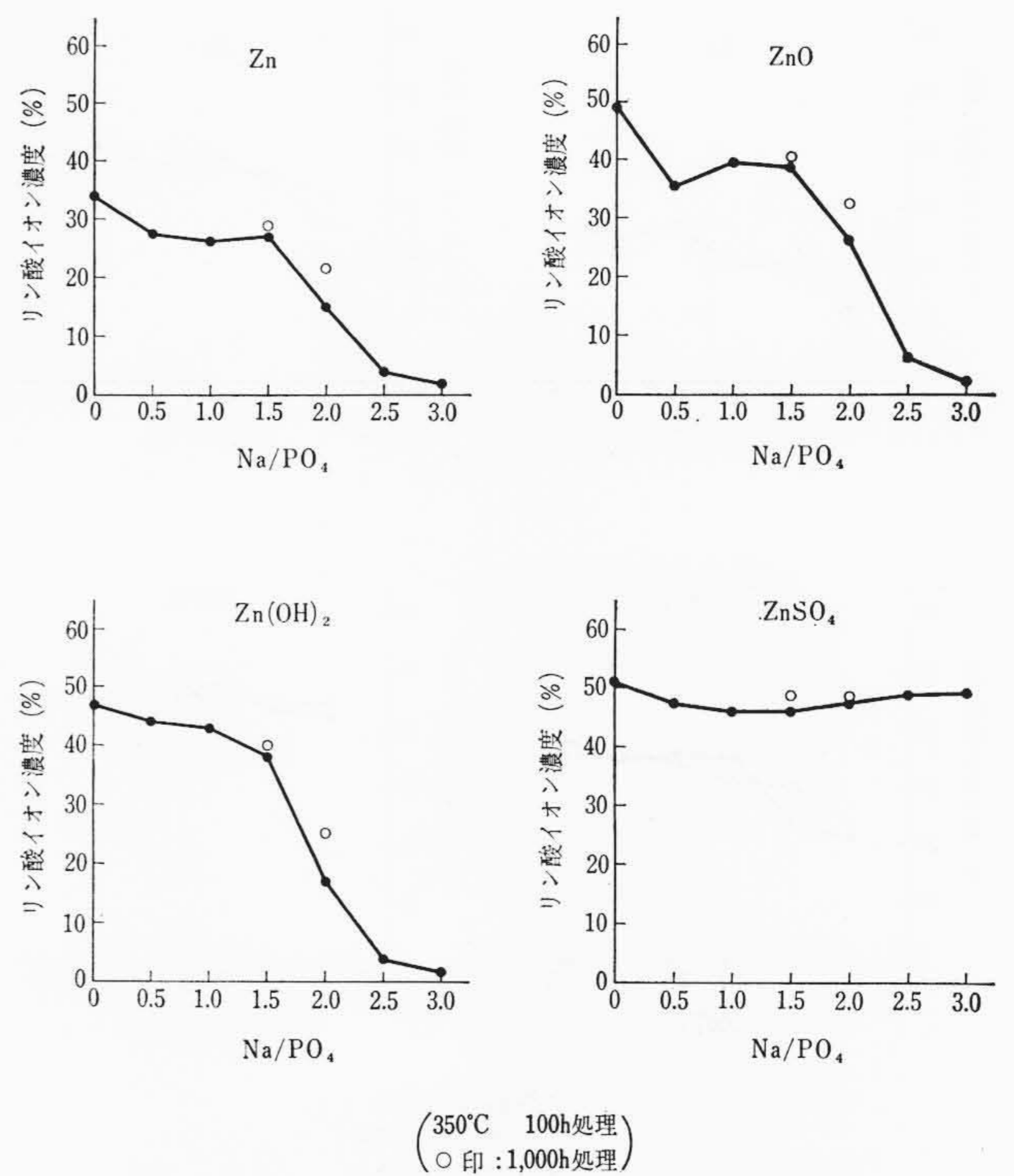


図4 亜鉛化合物を0.5 mol/lリン酸ナトリウム溶液中で処理した後の反応生成物中のリン酸イオン濃度

ているが、モル比2.5の場合には反応生成物中にリン酸亜鉛が検出されなかったにもかかわらず、残留溶液中のリン酸イオン濃度は減少している。この原因を検討するため反応生成物中に含まれているリン酸イオンを分析した。その結果は図4に示すとおりである。なお、リン酸亜鉛中のリン酸イオンの占める比率はほぼ50%である。出発物質が亜鉛、酸化亜鉛および水酸化亜鉛の場合にはいずれもモル比1.5以下ではモル比によって反応生成物中のリン酸イオン濃度にあまり差はないが、モル比が1.5よりも大きくなるとモル比が大きくなるにつれてリン酸イオン濃度は減少しており、モル比3.0では反応生成物中にリン酸イオンはほとんど含まれていない。亜鉛イオンの場合にはモル比に関係なく、ほぼ50%ですべてリン酸亜鉛になっている。なお、図4にはモル比1.5と2.0の場合のみ、1,000時間反応させた場合の結果も示してある。リン酸亜鉛が生成しにくい場合には長時間反応させることによってリン酸亜鉛の生成量は多くなっている。次いで問題のモル比2.5の場合をみると、出発物質が亜鉛、酸化亜鉛および水酸化亜鉛の場合には、反応生成物に含まれるリン酸イオンは5%前後である。カプセル中には全亜鉛がリン酸イオンと反応してすべてリン酸亜鉛になるのに当量のリン酸イオンを添加しておいたのであるから、全亜鉛の10%前後しかリン酸亜鉛に変化していないことになる。したがって、モル比2.5の場合には反応生成物中に10%程度の少量のリン酸亜鉛しか含まれていなかったためX線回折では検出できなかったものと思われる。なお、図3と図4を対比してみるとリン酸イオンの収支につじつまが合わない部分があるが、これは前述したように図3の分析結果がかなりの誤差を含むためと思われる。また、図4において亜鉛の場合には酸化亜鉛や水酸化亜鉛の場合に比べて、反応生成物中のリン酸イオン濃度が全般に低くなっているが、これは使用した亜鉛粉末が酸化亜鉛や水酸化亜鉛の粉末に比べて粒度が粗く、粒子の内部まで反応しにくかったためと思われる。

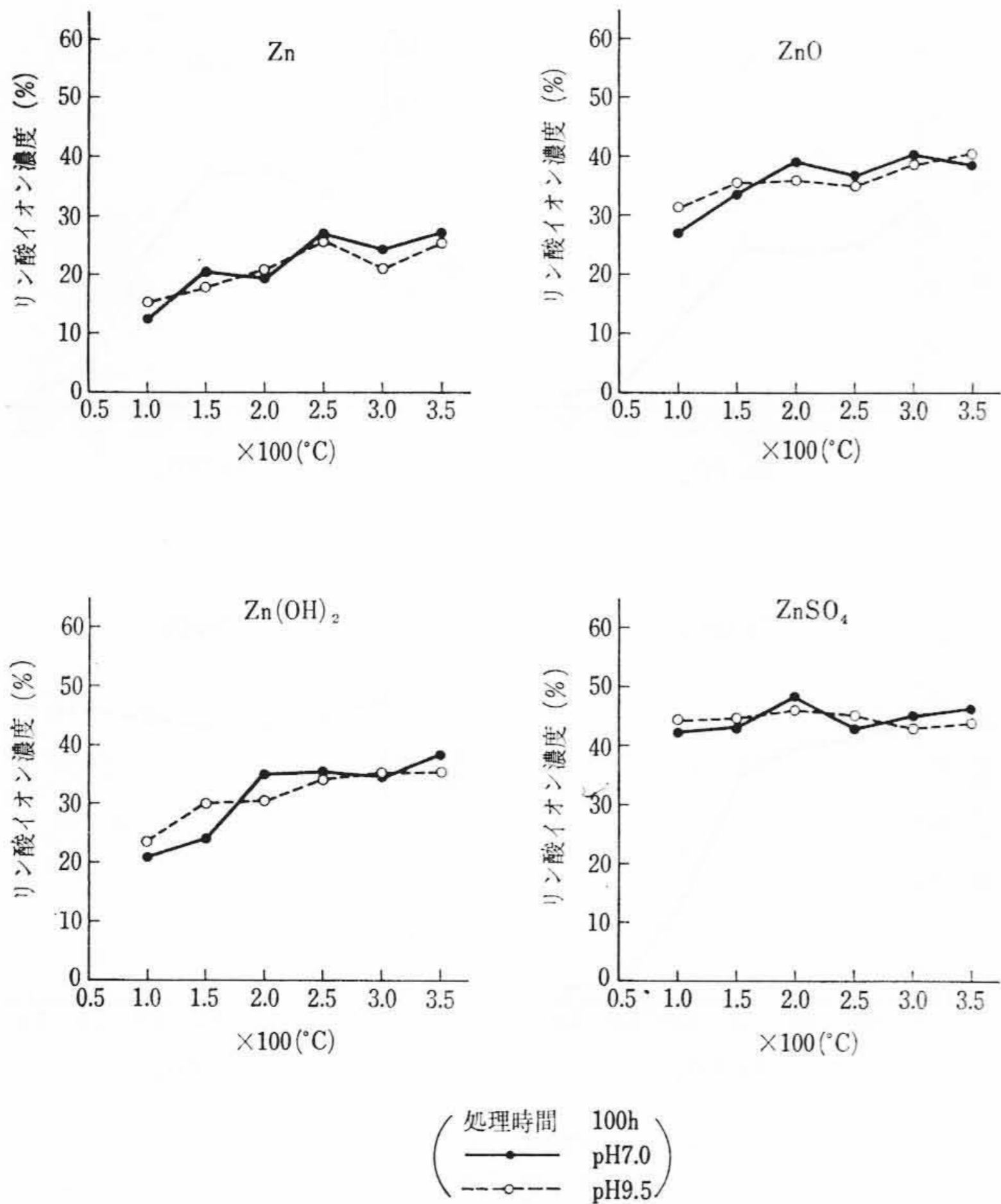


図5 亜鉛化合物を0.5 mol/l Na_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液中で処理した後の反応生成物中のリン酸イオン濃度

4.2.3 リン酸亜鉛の生成に対する温度の影響

亜鉛化合物を100~350°Cの範囲において0.5 mol/lのNa_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液(pH=7.0)およびこの溶液にアンモニアを加えてpHを9.5に調整した溶液中で100時間処理した場合の生成物について検討した。生成物中のリン酸イオンの分析結果は図5に示すとおりである。pHの影響はいずれの場合にもほとんど認められない。亜鉛、酸化亜鉛および水酸化亜鉛とも温度が高いほど生成物中のリン酸イオンの含有量は増加している。しかし、各温度でのリン酸イオンの含有量を比較すると、亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛の順に大きくなっている。4.2.1で述べたようにリン酸イオンを含んでいない高温水中では、亜鉛、水酸化亜鉛とも酸化亜鉛に変化することから考えれば、出発物質が亜鉛や水酸化亜鉛の場合でも始めから酸化亜鉛を用いたのと同じになるはずである。しかし、図5のようにリン酸イオンの含有量が異なるのは同じ酸化亜鉛でもその生成条件によって、結晶性や粒度が異なるため、このような差が現われたものと思われる。出発物質として硫酸亜鉛の形で添加した場合には、温度による差はほとんど認められず、ほとんどリン酸亜鉛になっている。したがって、亜鉛が亜鉛イオンの形で存在する場合には、かなりの低温度でもリン酸亜鉛が生成するはずである。このことを確認するため、常温において第三および第二リン酸ナトリウム溶液中に硫酸亜鉛を添加したところ、いずれの場合にも白色、針状のリン酸亜鉛の結晶が生成することがわかった。

次に表1に示したボイラAのチューブより採取したボイラスケールを100~350°Cの0.5 mol/lのNa_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液(アンモニアでpH9.5とした)中で100時間処理した後のスケール中のリン酸イオンを分析した。その結果は図6に示すとおりである。処理後のスケール中のリン酸イオンの含有量は温度が高いほど大きく、350°Cでは25%のリン酸イオンが含まれている。この実験に使用したスケールは表2に示したものと同じであるから、スケール中には亜鉛が約30%含まれており、そのほとんどがリン酸亜鉛になったものと思われる。

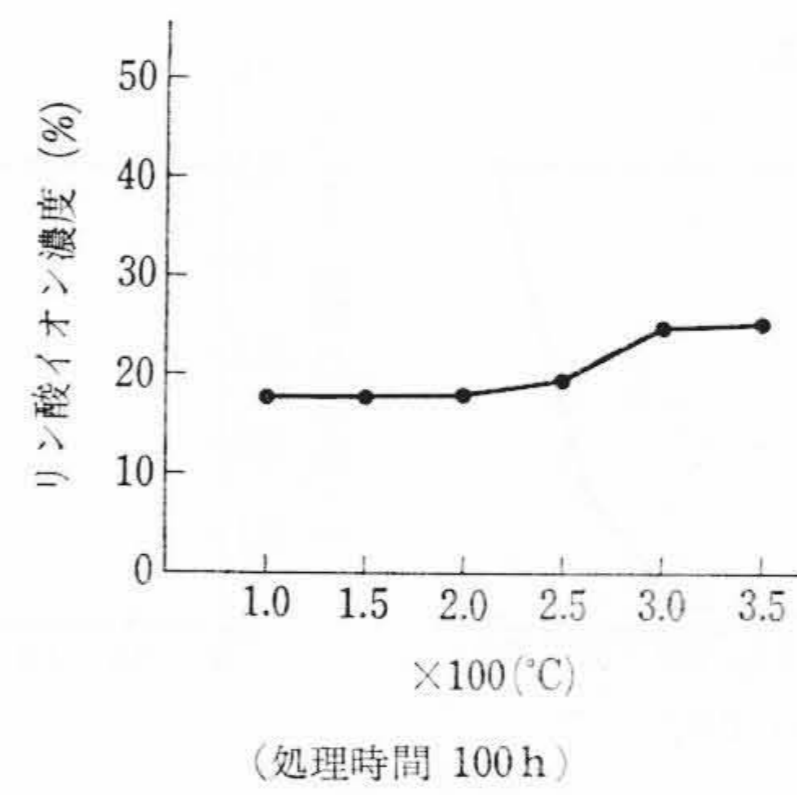


図6 ボイラスケールを0.5 mol/l Na_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液中で処理した後のスケール中のリン酸イオン濃度

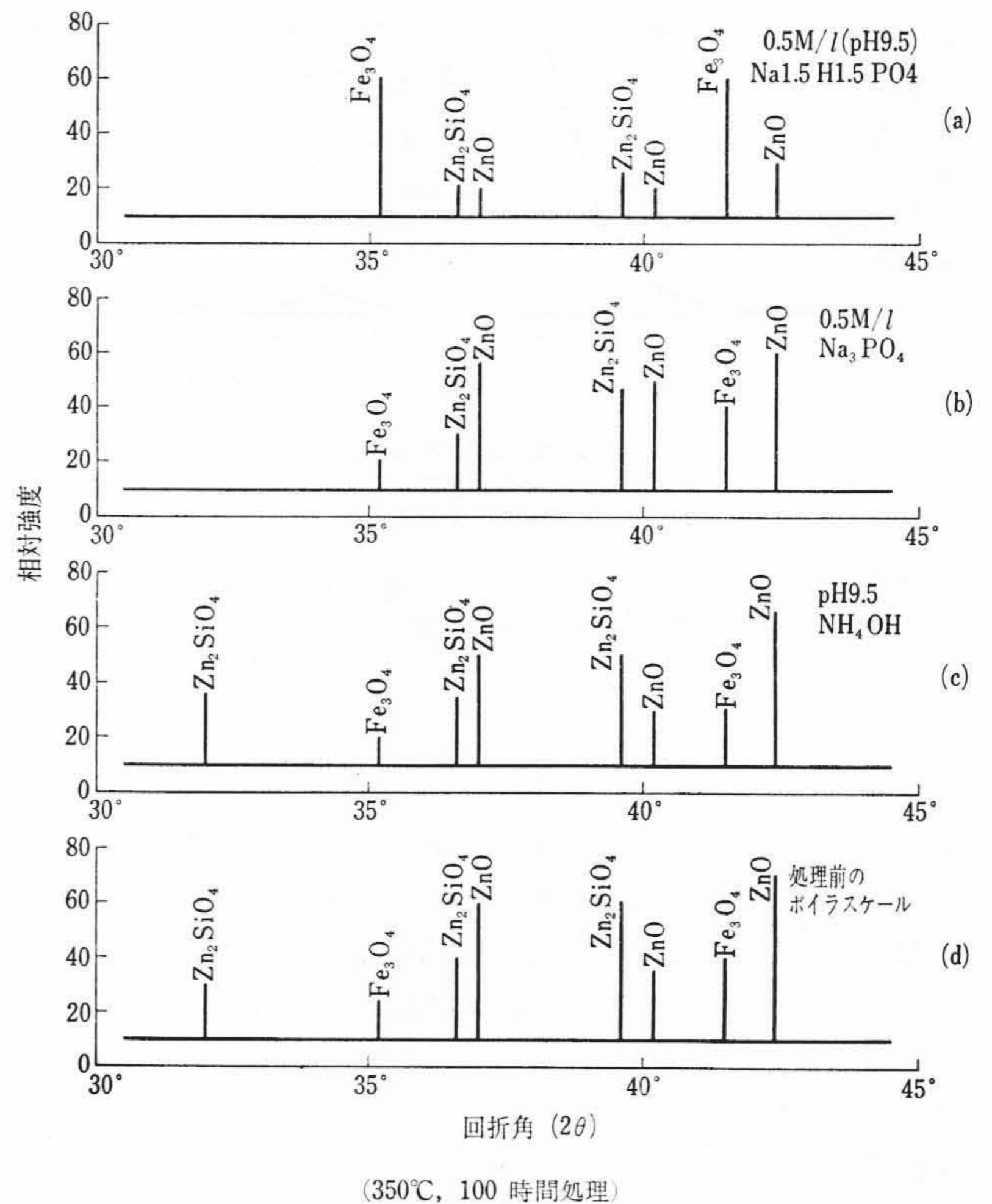


図7 ボイラスケールをアンモニア水およびモル比1.5と3.0のリン酸ナトリウム溶液で処理した後のX線回折結果

さらにボイラAのチューブより採取したスケールを350°Cにおいて0.5 mol/lのNa_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液(アンモニアでpH9.5とした)、0.5 mol/lの第三リン酸ナトリウム溶液およびpH9.5のアンモニア溶液中で100時間処理した後のスケールをX線回折により同定した。その結果は図7に示すとおりである。処理前のボイラスケールの組成は図7の(d)に示したように酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛および四三酸化鉄である。アンモニア水および第三リン酸ソーダ溶液中で処理した場合には図7の(c)、(b)に示すように、スケールの組成はほとんど変化しなかった。しかし、Na_{1.5}H_{1.5}PO₄溶液中で処理した場合には図7の(a)に示すように処理前のボイラスケールと比較して、酸化亜鉛およびケイ酸亜鉛の回折線強度が減少している。これはスケール中の酸化亜鉛およびケイ酸亜鉛がリン酸イオンと反応してリン酸亜鉛になったためであろう。なお、この際リン酸亜鉛の回折線が認められないのは、リン酸亜鉛がスケール中に残っていないためと思われる。

4.3 ボイラの水処理について

ボイラの水処理法として現在一般に採用されているものにはリン酸塩処理法、ボラタイル処理法などがある。このうち、ボイラ水に

リン酸塩を添加するリン酸塩処理法は元来コンデンサからの海水リークなどによってボイラ水中にカルシウムやマグネシウムなどの硬度成分が混入した場合に、これらのものが硫酸塩や炭酸塩として管壁に固く析出しないように、浮遊性のリン酸塩とするためである。すでに述べたように高温水中の亜鉛もリン酸イオンが共存すれば、 Na/PO_4 のモル比 3.0 や 2.5 のリン酸ナトリウム溶液の場合を除いてリン酸亜鉛となる。この際、生成するリン酸亜鉛は針状の微細な粒子であり、水中での浮遊性に富んだものである。したがって、ボイラ水の pH 調節を主として第二リン酸ナトリウムにより行なういわゆる低リン酸塩処理を採用すれば、ボイラ水中の亜鉛は浮遊性のリン酸亜鉛になり、管壁への亜鉛の析出は起こらなくなるはずである。このことは低リン酸塩処理のボイラにおいて、管壁に付着していたスケール中に亜鉛がほとんど認められなかったこと⁽²⁾によっても実証される。また、いったん酸化亜鉛として析出したものでも、低リン酸塩処理に切り変えれば、それ以後の亜鉛の析出が止まるだけでなく、4.2.3でも述べたように一部はリン酸亜鉛となり、スケール中から除かれるものと思われる。

5. 結 言

本研究の結果を要約すると次のとおりである。

- (1) ボイラの水処理にボラタイル処理を採用して破損事故を起こしたボイラのスケールの主成分は亜鉛であり、約 30% も含まれていた。このスケールの組成は酸化亜鉛、ケイ

酸亜鉛、銅、酸化銅および四三酸化鉄より成っていた。

- (2) 高温水中に亜鉛化合物がある場合、 Na/PO_4 のモル比 2.0 以下のリン酸ナトリウム溶液中ではリン酸亜鉛が生成するが、モル比 2.5 と 3.0 のリン酸ナトリウム溶液およびアンモニア水の場合には酸化亜鉛が生成する。
- (3) 実験した 100~350°C の温度範囲では温度が高いほどリン酸亜鉛が生成しやすい。
- (4) 亜鉛を含んだボイラスケールの場合も低リン酸塩処理を行なうことにより、スケール中の亜鉛は減少する。
- (5) 亜鉛析出のおそれのある重油専焼ボイラではボイラ水の水処理法としてボラタイル処理およびリン酸塩処理を採用するよりは第二リン酸ナトリウムによる低リン酸塩処理を採用したほうがよい。これにより亜鉛の析出が防止できるだけでなく、すでに析出した亜鉛スケールもスケール中から除かれることが明らかになった。

終わりに臨み、本研究を行なうにあたり終始ご援助いただいたバブコック日立株式会社呉工場の関係者に感謝する。

参 考 文 献

- (1) 大田雅夫, 林安治: 火力発電 19, 249 (1968)
- (2) 大田雅夫, 林安治: 火力発電 19, 1224 (1968)
- (3) 日本工業標準調査会編: JIS K0101, 67 (昭-42日本規格協会)
- (4) 日本化学会: 化学便覧, 63 (昭-27, 丸善)

Vol. 53

日 立 評 論

No. 1

昭和45年度における日立技術の成果

——新年特集増大号——

本誌の新年号は、毎年「日立技術の成果」として、愛読者諸兄から多大のご好評をいただいております。昭和46年の新年特集増大号 (Vol. 53, No. 1) も恒例により“昭和45年度における日立技術の成果”号として発行することになりました。

なにとぞ、ひきつづきご愛読くださいますようお願い申し上げます。