

ガスタービン用重油の水洗処理装置

Residual Oil Water Washing System for Gas Turbine

梶 木 康 夫* 大 友 寿 夫**
Yasuo Ohteki Toshio Otomo

要 旨

重油をガスタービンの燃料として使用すると、燃料費は安くなるが主として重油中に含まれるナトリウムに基因する高温部のノズルや翼に付着あるいは腐食といった障害を生ずる。このため重油を水洗することによりナトリウムを除去しているが、この水洗効果に及ぼす各種因子の影響を定量的に明らかにした。

1. 緒 言

最近におけるガスタービンの需要の伸びは著しく、主としてピークロード用あるいは非常用として急速な発達をとげつつある。わが国におけるガスタービンは工場の余剰ガスを燃料として有効に利用するためのベースロード用を中心として発達してきた。利用率の低いピークロード用は別として、ベースロード用にガスタービンがさらに多く用いられるようになるためには、安価な燃料を使用できるようにする必要がある。燃料事情に恵まれないわが国において安価な燃料としては重油が最も一般的であるが、重油中にはバナジウムやナトリウムなど有害成分が含まれており、そのまま使用するとタービンノズルや翼に付着や腐食を生ずる。

このため日立製作所ではガスタービン用重油として表1のような規格を設けているが、一般に市販されている重油は必ずしもこの規格に適合しない。バナジウム腐食はマグネシウム基の添加剤を加えることにより抑制できるので、最大の問題点はナトリウムをいかにして除去するかにある。ナトリウムの除去にはいろいろの方法があるが、一般的には水洗が最も経済的と考えられている。日立製作所においては、この水洗処理について基本的な各種の試験を行なったのでその結果について述べる。

2. 水洗装置の概要と特長

重油水洗処理の基本原理は、重油と水および適当な乳化防止剤を十分混合することにより、重油に含まれている水溶性灰分、特にナトリウム化合物を水に溶解し、その溶解水を遠心分離機または沈殿タンクなどによって重油から除去するにある。

この方法の基本的なプロセスはアメリカ GE 社によって開発され、ガスタービン燃料の水洗処理に用いられているが、水洗処理技術の実際についてはあまり発表されていない。

われわれは重油の性状と乳化防止剤の作用効果を考慮した攪拌(かくはん)機—凝集タンク組合せの多段攪拌混合による水洗処理法を確立し、一般市販C重油のナトリウム含有量を5 ppm 以下1 ppm 程度に減少することができた。このようなプロセスの一例を図1に示す。

水洗処理装置の骨子は、水洗を行なう攪拌機—凝集タンクの組合せからなる液液接触機構と乳化油を分離する遠心分離機からなり、2台の遠心分離機は高粘度でナトリウム含有量の多い重油については直列運転をし、低粘度でナトリウム含有量の比較的少ない重油については並列運転をする。なお、この分離機は自動清浄形の遠心分離機である。

われわれの確立した水洗処理法の特長の一つは攪拌混合の際の液

* 日立製作所日立工場

** 日立製作所日立研究所

表1 燃料油の規格

成 分	制 限 条 件
Na	V が 30 ppm 以上 : <10 ppm (希望 <5 ppm)
	V が 30 ppm 以下 : Na/V <0.3
Mg	3.5 > Mg/V <3.0
Ca	<10 ppm (希望 <5 ppm)
Pb	<5 ppm (希望 <2 ppm)
S	<5%
総灰分含有量	<10,000 ppm

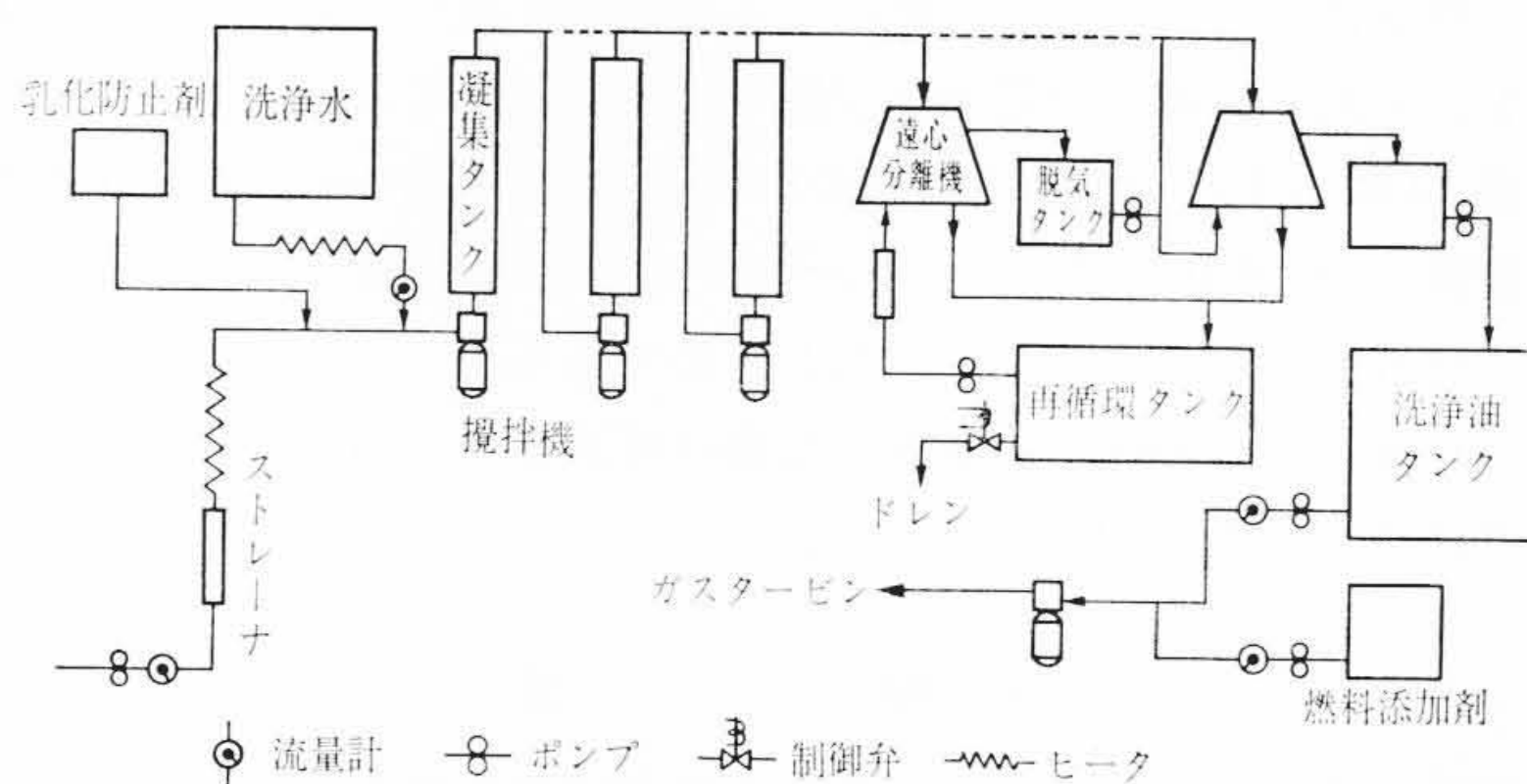


図1 C重油水洗処理系統図

液接触機構にある。すなわち、重油の水洗においてその効果をあげるには洗浄水を極微粒子に分散することが必要欠くことのできない第一条件であり、かつ洗浄水の分散—凝集のくり返しによる液液接触界面の更新が必要である。

重油に含まれるナトリウムは主として NaCl が乳化水に溶解あるいは微小結晶の浮遊状態で存在するから、重油水洗のメカニズムは重油中のナトリウムを洗浄水と攪拌混合することによってナトリウム濃度の低い溶解水の形としてこれを分離除去するにある。

C重油は非常に親水性があり安定なエマルジョンを形成するので、連続処理を考える場合単に攪拌機による洗浄水の分散のみでは乳化防止剤を添加しても十分な効果を果たすには時間的に十分でない。したがって洗浄水の分散—凝集のくり返しはほとんど行なわれず、分散方向のみが支配的で、重油中のナトリウムと洗浄水の接触合体は十分でない。これでは水洗・抽出操作などの原理からみた攪拌の目的は達せられず、十分な水洗効果は得られない。したがって、十分な時間をかけて乳化防止剤の作用効果を凝集タンクにおいて発揮させ、エマルジョンを破壊し極微粒子に分散された洗浄水を凝集成長させ分散粒径の大きい乳化油とし、これを再分散することにより液液接触界面を更新し水洗効果をあげる。また、最終段の凝集タンクは極微粒子の乳化水を凝集成長させることにより遠心分離効果の向上を図ることができる。われわれは普通一般の油清浄に使用す

表2 国産重油の調合内訳の一例 (%)

材 料 油	A 重 油	B 重 油	C 重 油
灯 油	6.5	2.8	0.9
軽 油	55.3	25.3	5.9
分 解 軽 油	3.3	5.8	6.1
常 圧 カ マ 残 油	17.8	59.6	61.4
減 圧 カ マ 残 油	0.5	4.2	10.6
分 解 重 油	—	1.2	5.8
抽 出 脱 ロ ッ 油	11.7	0.7	2.6
輸 入 重 油	4.8	—	5.6
そ の 他	0.1	0.4	1.1
計	100.0	100.0	100.0

表3 供試C重油の一般性状のばらつき

性 状	ばらつき	平 均
比 重 15°/4℃	0.92~0.97	0.945
反 応 点 °C	中 性	中 性
引 火 点 °C	82~145	105
粘 度 at 50°C, cst	40~270	120
流 動 点 °C	-12.5~17.5	0
残 留 炭 素 %	4.0~13.0	10.0
硫 黄 (いおう) 分 %	0.5~3.5	3.0
灰 分 %	0.01~0.07	0.02
水 分 %	Trace~0.4	0.2

る遠心分離機によってさえも残留水分が0.5%以下にできることを確認した。

3. 水洗効果に及ぼす各因子の影響

重油は蒸留残渣油を主体とした石油製品であって、ほかの留出油のように化学的な精製は施されず、非常に親水性が強く乳化しやすく油水分離が困難である。ここに重油の水洗処理上、留出油の洗浄とは異なった問題点がある。

重油の水洗効果に影響を及ぼす因子として次のようなことがあげられる。

- (1) 重油の性状(化学的組成, 粘度, 比重, 親水性の強弱など)
- (2) 乳化防止剤の作用
- (3) 液液接触機構(攪拌効果)
- (4) 油水分離機構(遠心分離機)の分離性能
- (5) 水洗処理操作(処理流量, 洗浄水添加量, 処理温度, 攪拌速度, 乳化防止剤添加量など)

以下, これらの実験検討および考察について述べる。

3.1 重油の性状

重油は原油の蒸留によって得られる残渣油をそのまま重油製品とすることもありますが, ほとんどの場合種々の石油精製装置から得られる留出油と各種の残渣油を, 主としてJISの重油規格の各項目に適合するよう適当な割合に調合するもので, 重油の性状はその重油がいかなる原油の残渣油を主体としたかということと, いかなる石油精製装置の組合せによって製造されたかによっても異なり, 詳細な化学組成については容易には握しがたい。しかし, 日本の重油の平均構成は表2に示す調合内訳の一例からうかがうことができる。なお, われわれが実験に用いたC重油の一般性状は表3に示すようなものであった。

C重油の化学的性質が水洗にいかなる影響を及ぼすかは定量的につまびらかでないが, 定性的にはパラフィン系重油であれば比較的親水性が弱く乳化しがたいので高粘度の場合でも水洗しやすく, ナフテン系重油の場合は親水性が強く乳化しやすい。

遠心分離式水洗処理において, 粘度, 比重が大きい重油ほど水洗しがたいことは論ずるまでもないが, この場合でも処理流量の調整により所定の目的が達せられる。一方, 低粘度, 低比重の重油は概

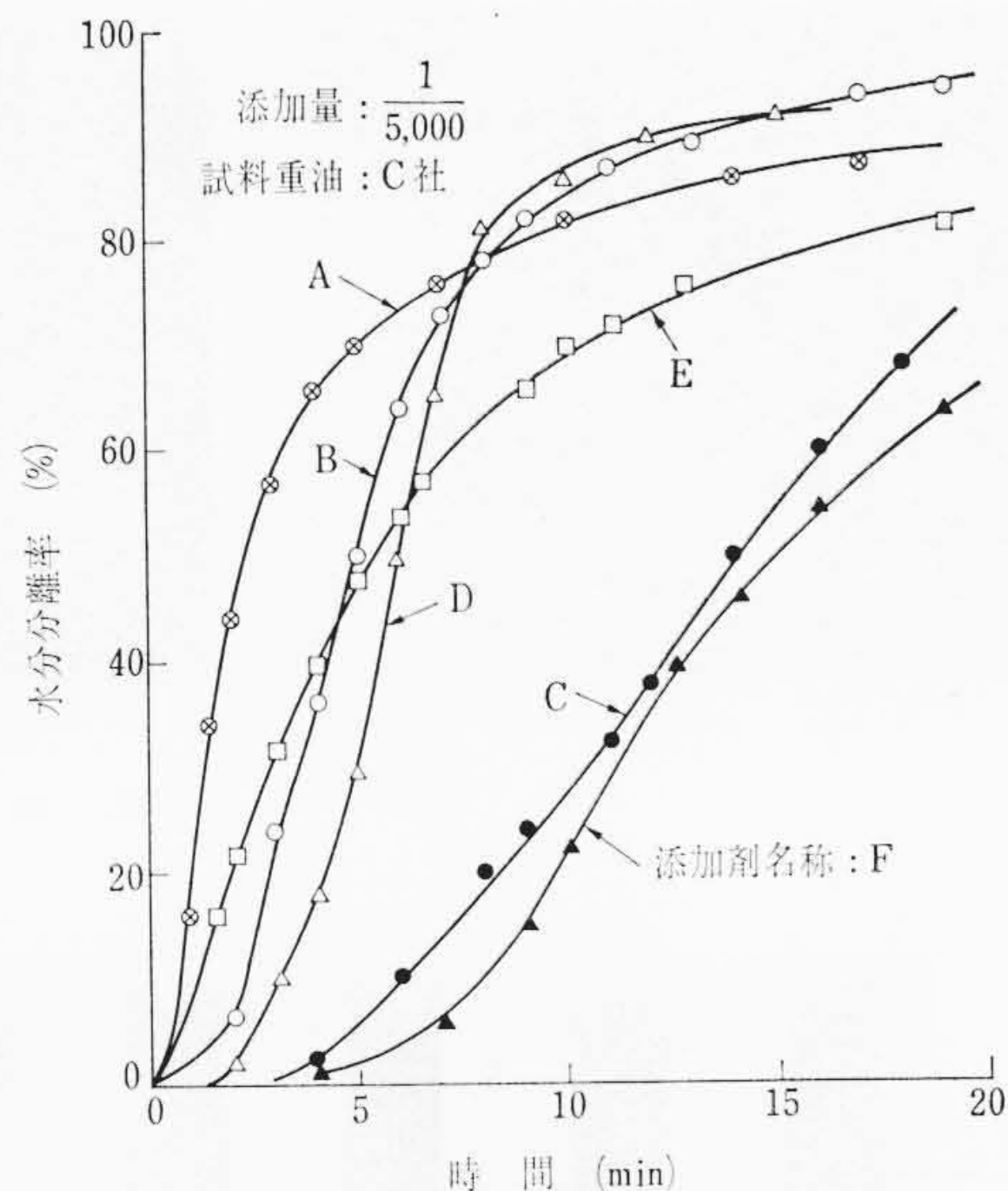


図2 各種乳化防止剤の水分分離変化の一例

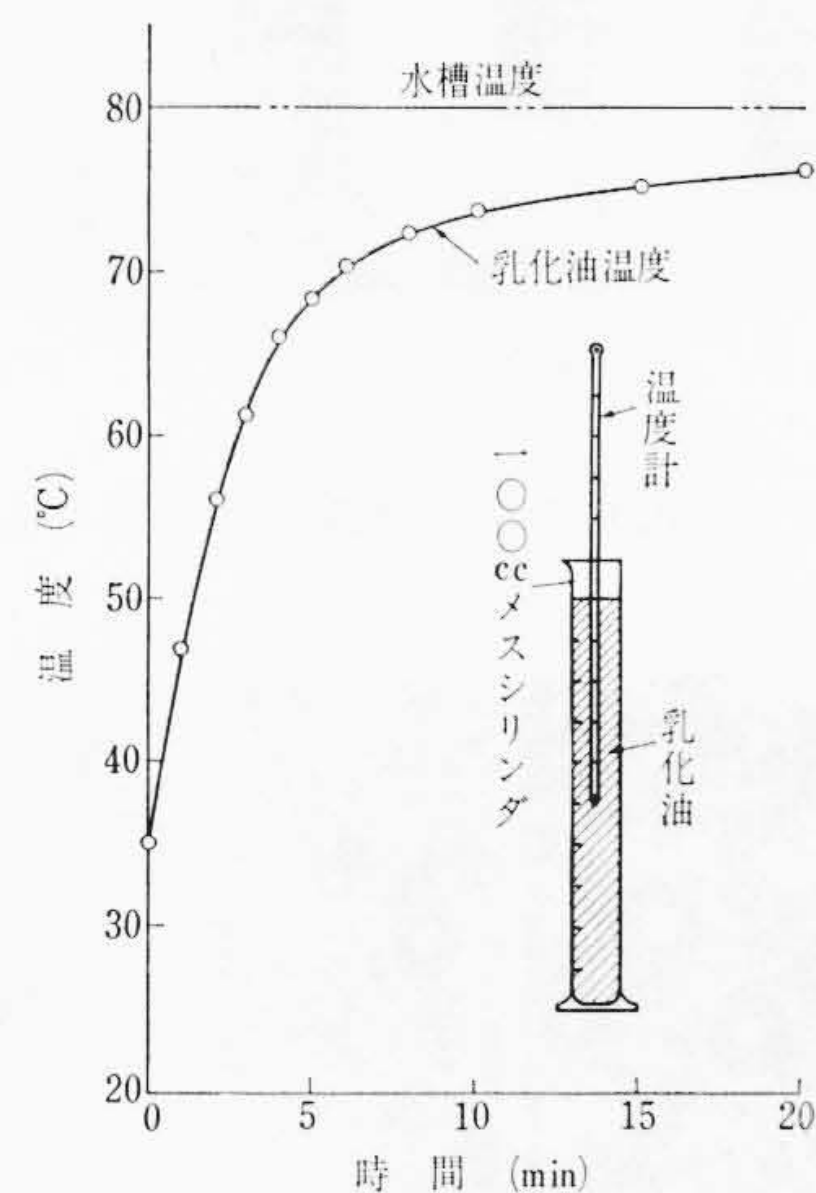


図3 乳化油の温度変化

して乳化しがたく水洗しやすいいうえに, 高粘度, 高比重の場合より処理油流量を大きくすることができる。

以上のように重油の化学的組成は個々には握しがたく, 物理性状のばらつき範囲も大きい, 広範囲の試料について実験を行ない, 一般市販のC重油について水洗可能な処理法を確立し, われわれのガスタービン燃料油規格を満足できることがわかった。

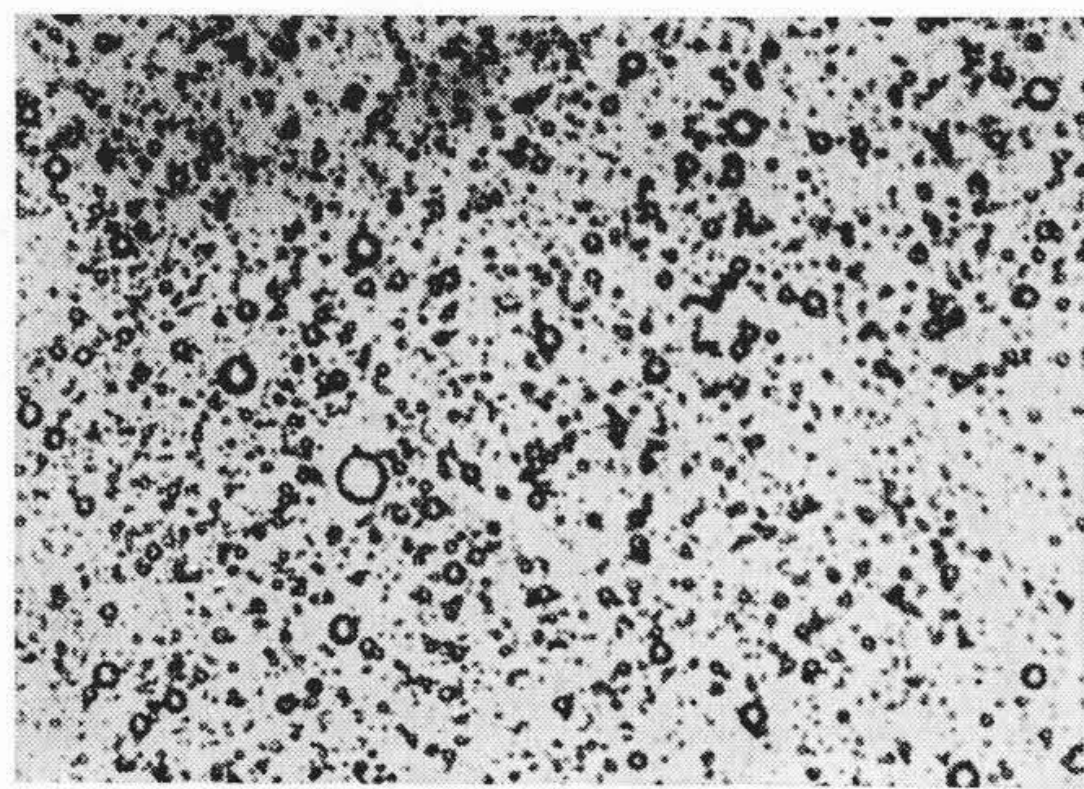
3.2 乳化防止剤の作用

乳化防止剤は多数市販されているが, 連続水洗処理に使用するものとしては, できるだけ短時間でエマルジョンを破壊する能力を持つものがよい。逆にいえばそれを添加することによりエマルジョン生成を防止できる乳化防止剤が望まれる。したがって, それらの水分分離の特性を日本船主協会が制定している燃料添加剤試験方法により検討した。

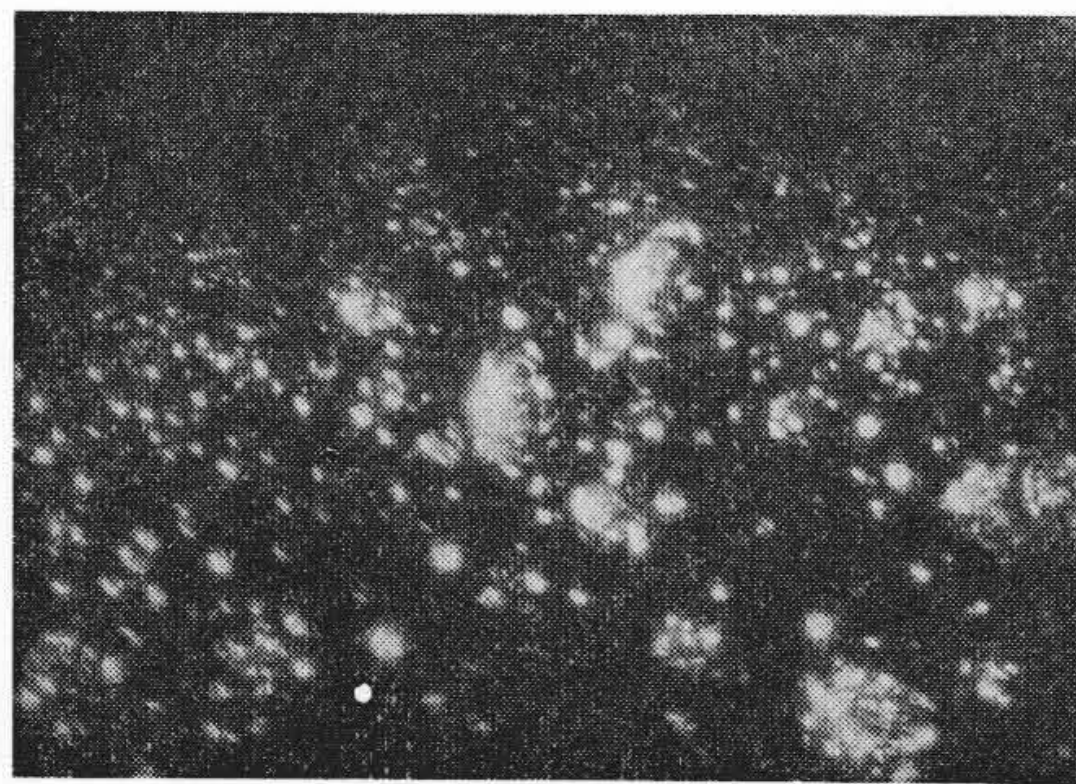
いずれの乳化防止剤も添加量によっては長時間一定温度(80°C)に放置すればほぼ100%分離する能力を持っているが, 分離開始当初の分離率(分離水量と全水分量との比)は異なっている。その一例を図2に示す。

図2からA, B, D, Eなど特にAは60%程度まで急速に分離し, 速効性であるが, C, Fなどは乳化油に乳化防止剤を添加攪拌後4分を経過してから分離効果が現われ非常に遅効性であることがわかる。

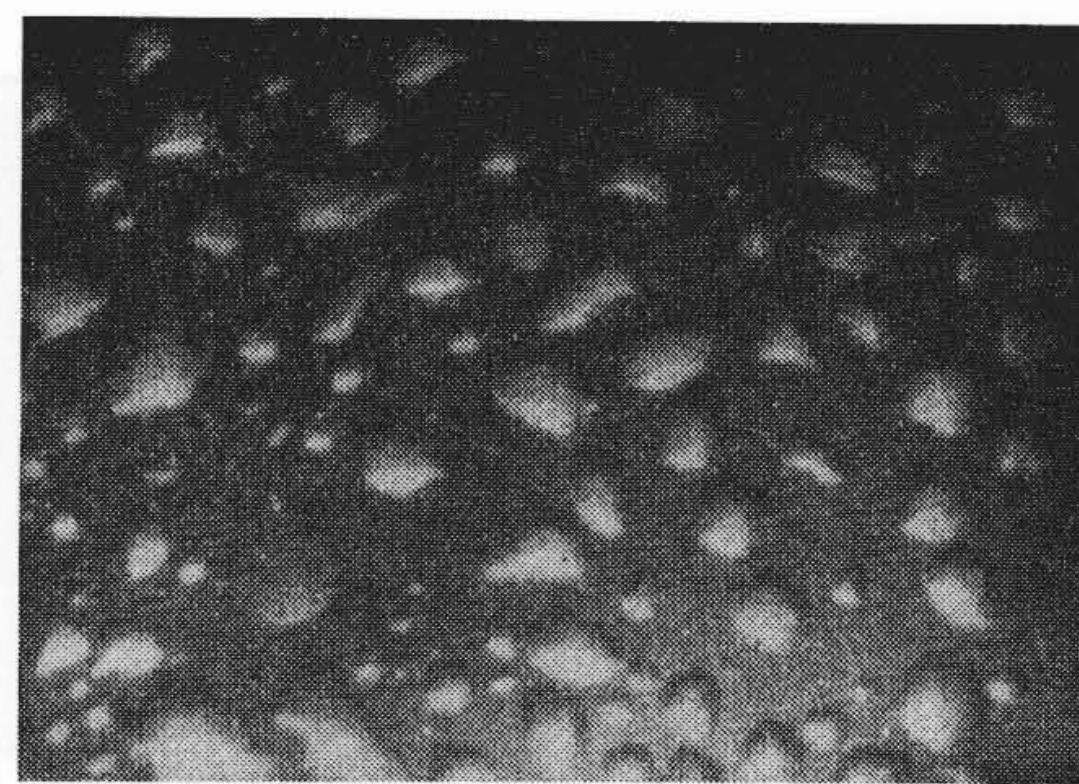
本試験法は, 試料温度35°Cで乳化油を作成し, これをただちに80°Cの恒温水槽で加温するから分離過程で図3に示すような温度変



(a) ×100



(b) ×40



(c) ×40

図4 エマルジョンの破壊過程

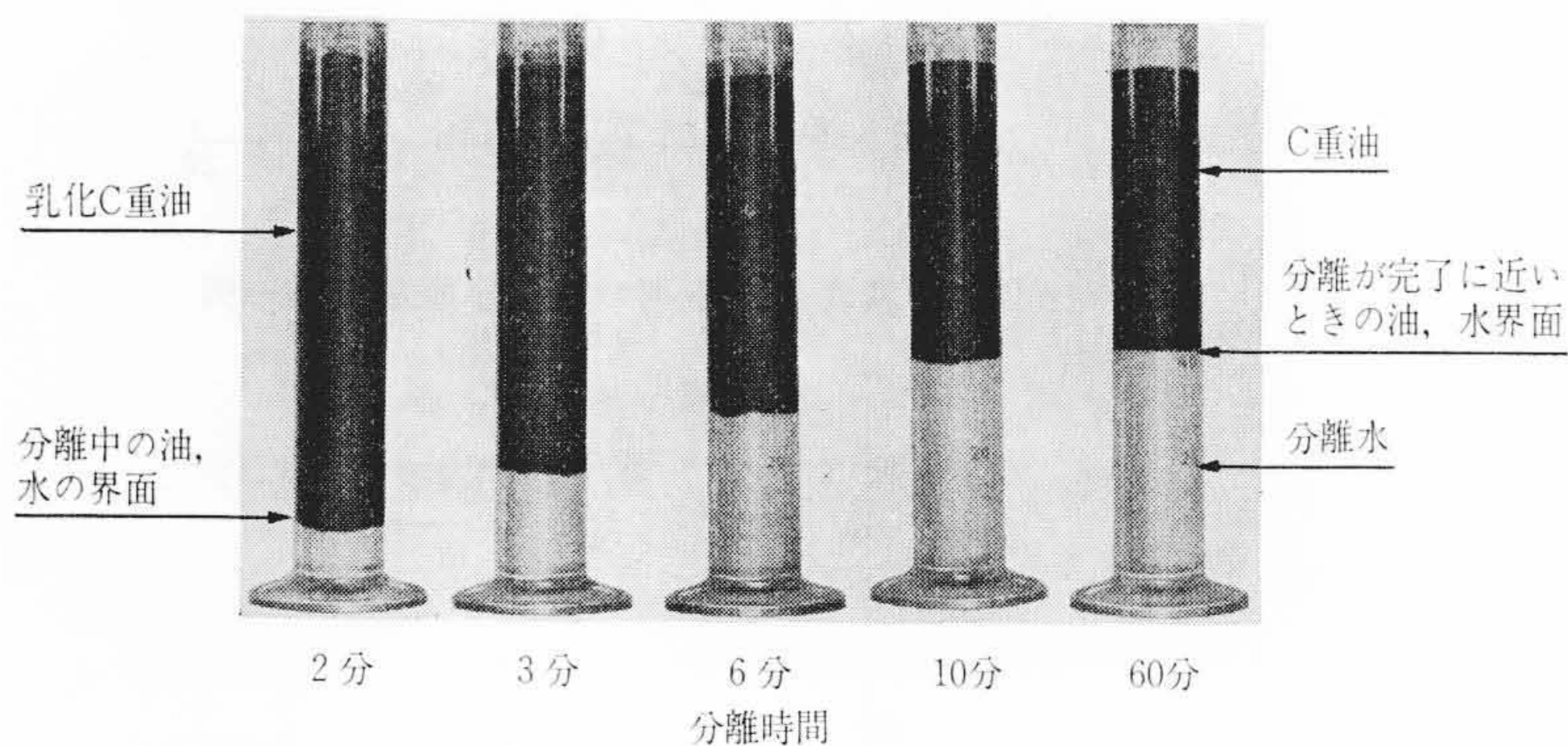
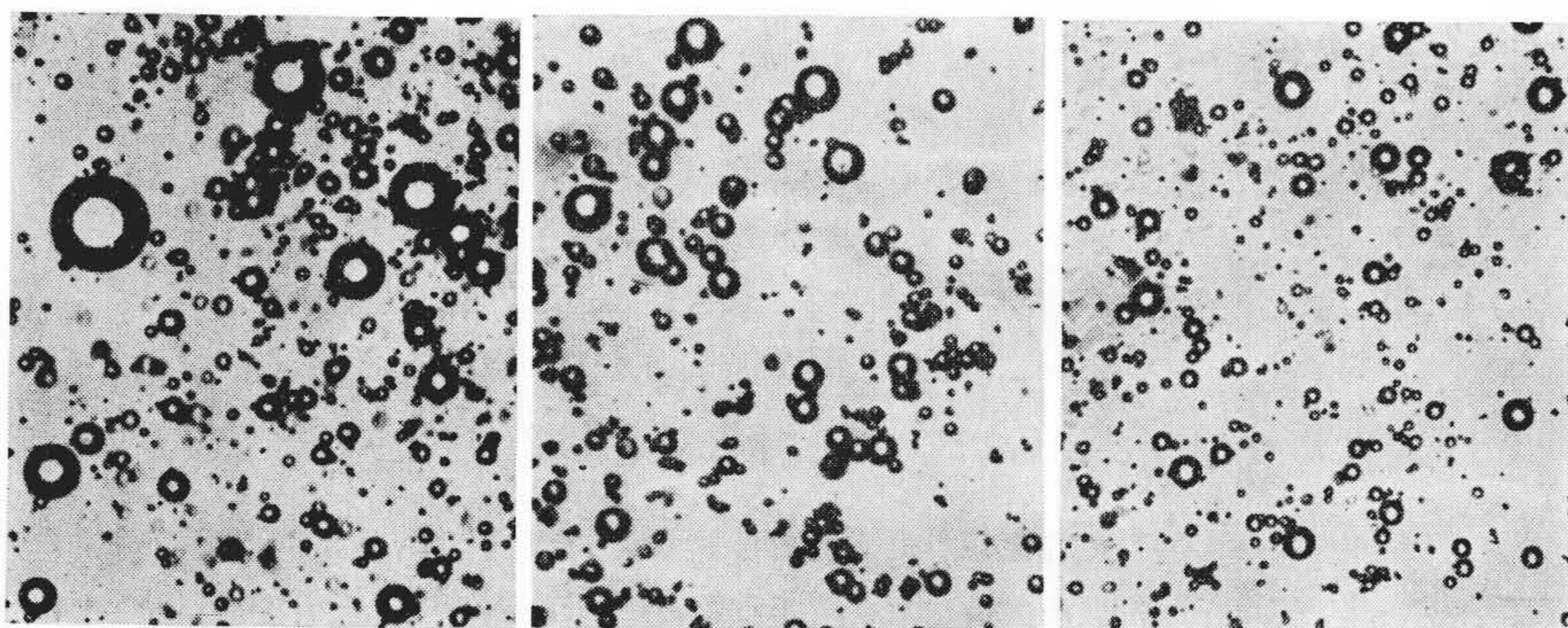


図5 乳化油の水分分離過程における両液相界面の状態



(a) 2NR rpm (×200)

(b) 4NR rpm (×200)

(c) 6NR rpm (×200)

(洗浄水添加比 10%)

図6 攪拌回転数と洗浄水の分散状態

化をする。この図から速効性の乳化防止剤を添加した乳化油では時間に対する分離率と温度変化がほぼ同一傾向にあり、高温の乳化油に添加した場合はさらに分離が早くなることが推定できる。これは次のような観察からもうかがえる。乳化防止剤Aを添加した乳化油を比較的高温のうちに顕微鏡で観察すると図4(a)に示すようなエマルジョンが(b)のように活発に流動し相互に接触破壊しながら凝集成長して(c)のようになり、常温になってエマルジョンの流動が緩慢になるが、さらに成長することがわかる。よって、速効性の乳化防止剤を添加した高温の乳化油におけるエマルジョン破壊速度は2相に分離する速度より短時間であり、さらに凝集成長を続け油と水に分離するのは重力の作用による。乳化水が重油の粘性抵抗に打ち勝って、沈降し水滴となって、これが油・水相界面を破壊して2相に分離するわけである。このことは分離過程における油・水相界面をみると図5に示すように凹凸があり、油相側には水滴を含む油膜を形成し、これが比較的長時間保たれており、分離速度はこの油膜の破壊時間に支配されている感があることからあきらかである。

したがって、非常に親水性で安定なエマルジョンを形成するC重

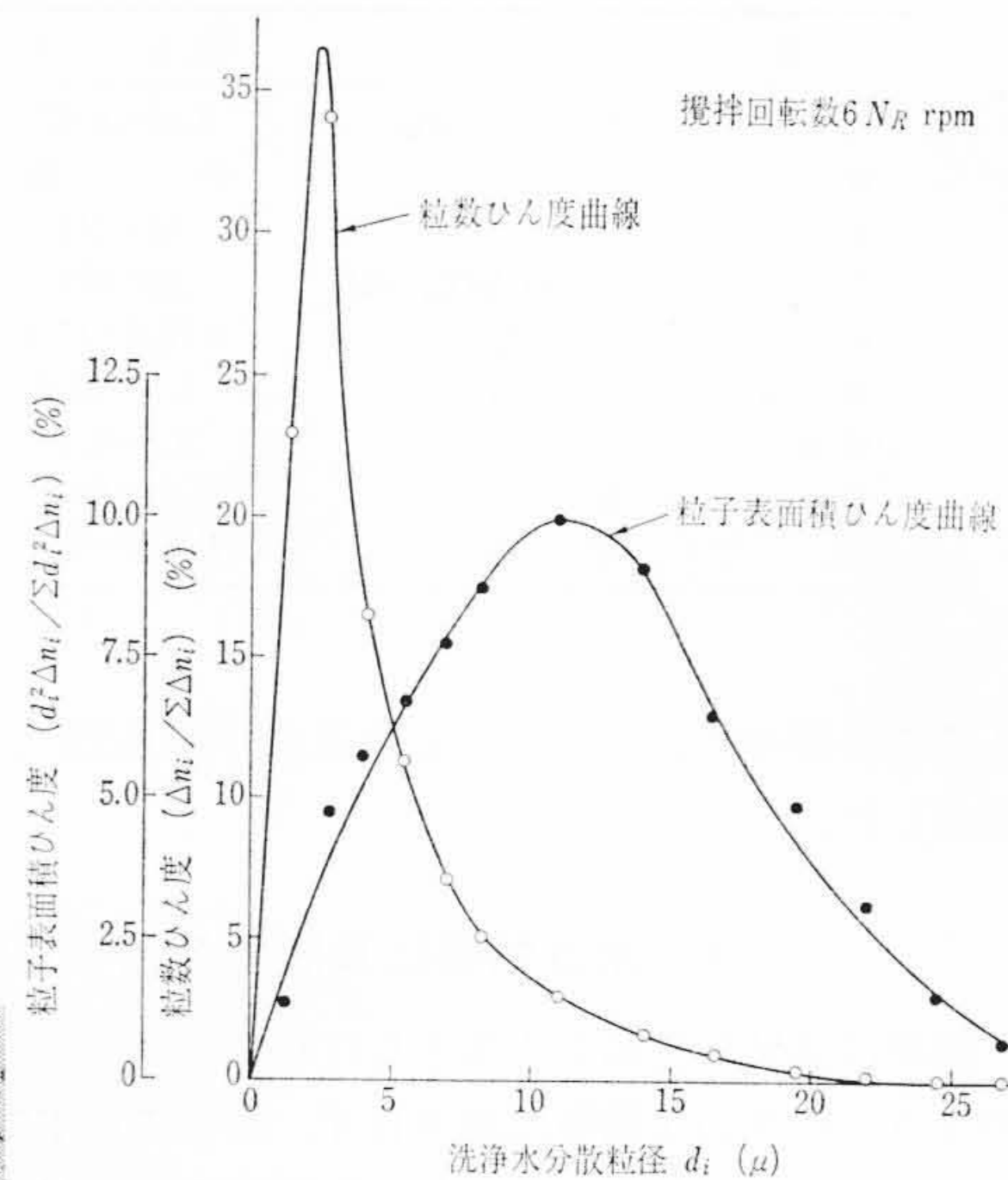


図7 洗浄水分散粒径分布の一例

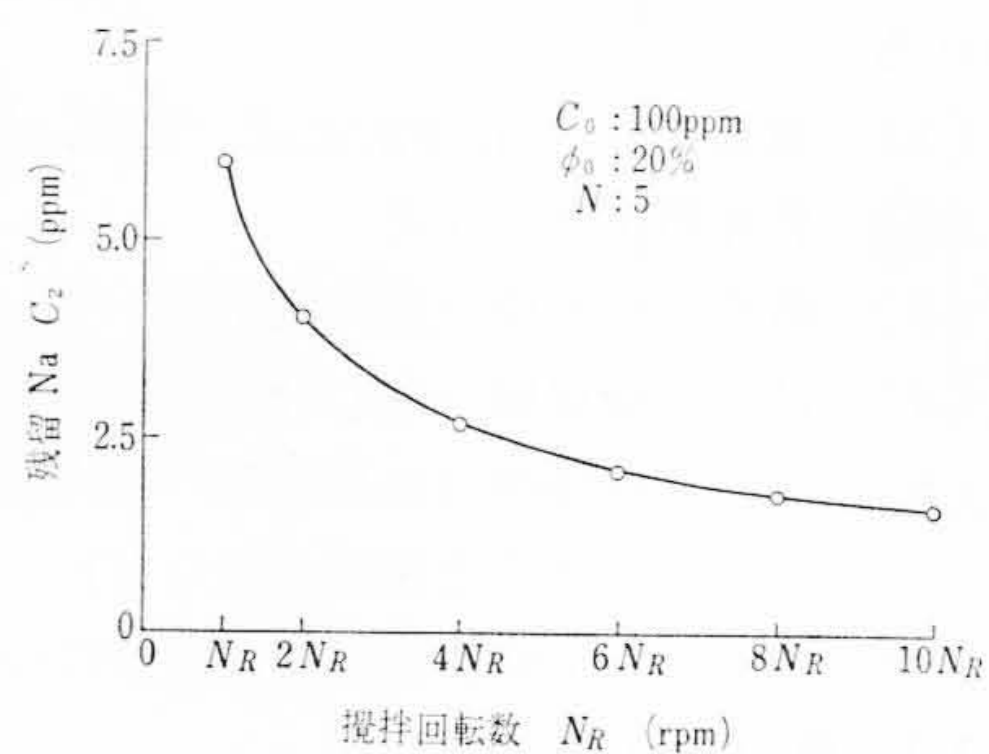


図8 攪拌回転数と残留ナトリウムの関係の一例

油の水洗には乳化防止剤の作用効果を考慮した液液接触機構が必要であることがわかる。

3.3 液液接触機構 (攪拌効果)

攪拌機の攪拌能力を攪拌回転数による洗浄水の分散状態からみると図6に示すようになり、図7はその粒径分布の一例で平均粒径は約10μである。

球状粒子群の表面積は通常その直径の2乗に比例することから、洗浄水は極微粒子に分散することが望ましい。しかし、安定なエマルジョンになると乳化防止剤を添加するとしても遠心分離しがたく、結果的にはナトリウム分離が悪くなる懸念がある。攪拌回転数と残留ナトリウムの関係は図8のようになり、低速攪拌では混合が十分でなく、粘稠(ねんちゅう)で乳化しやすい低質重油の水洗には、まず強力に攪拌混合し洗浄水を極微粒子に分散することが分離に必要な第一条件であることがわかる。しかし、図9から明らかなように

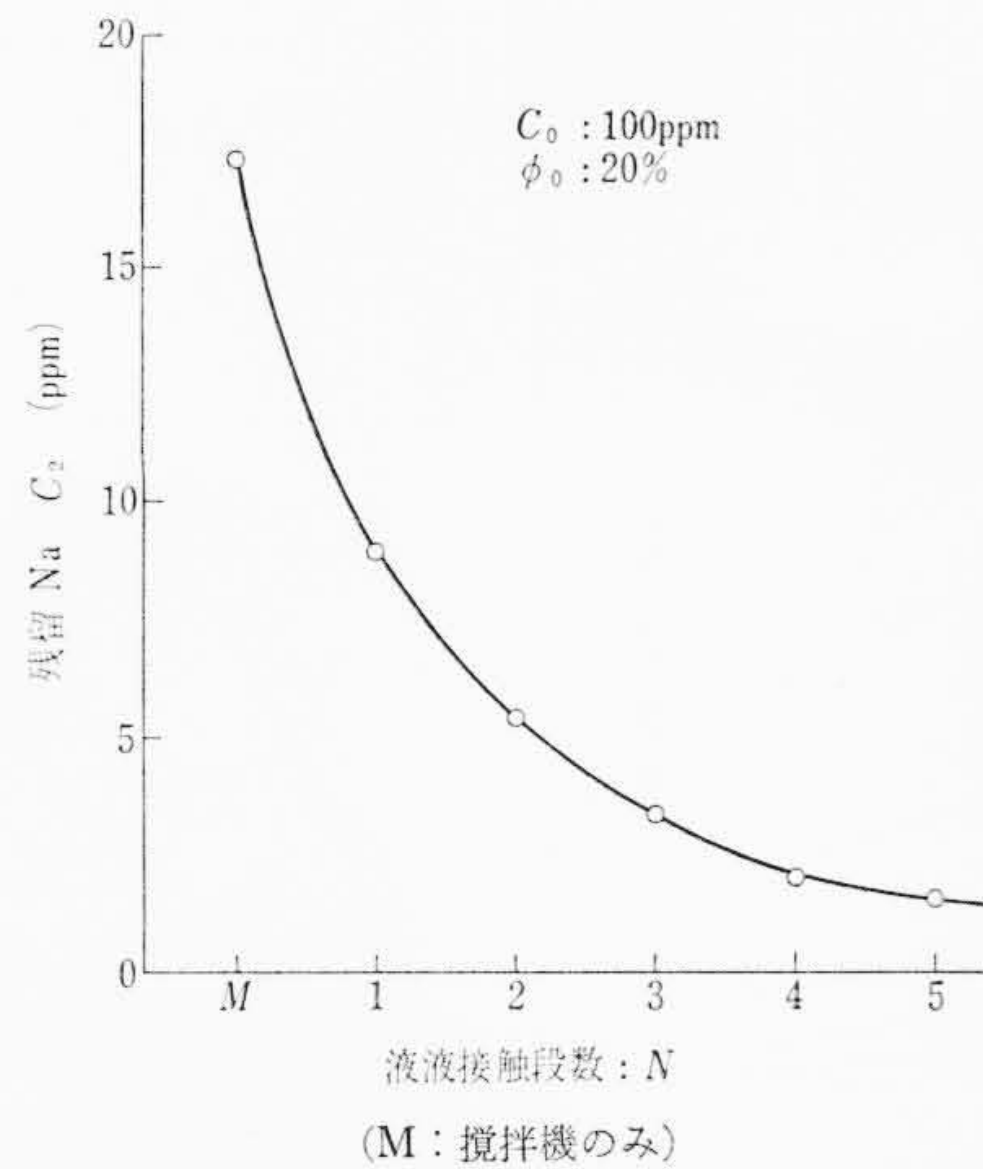


図9 液液接触段数と残留ナトリウムの関係の一例

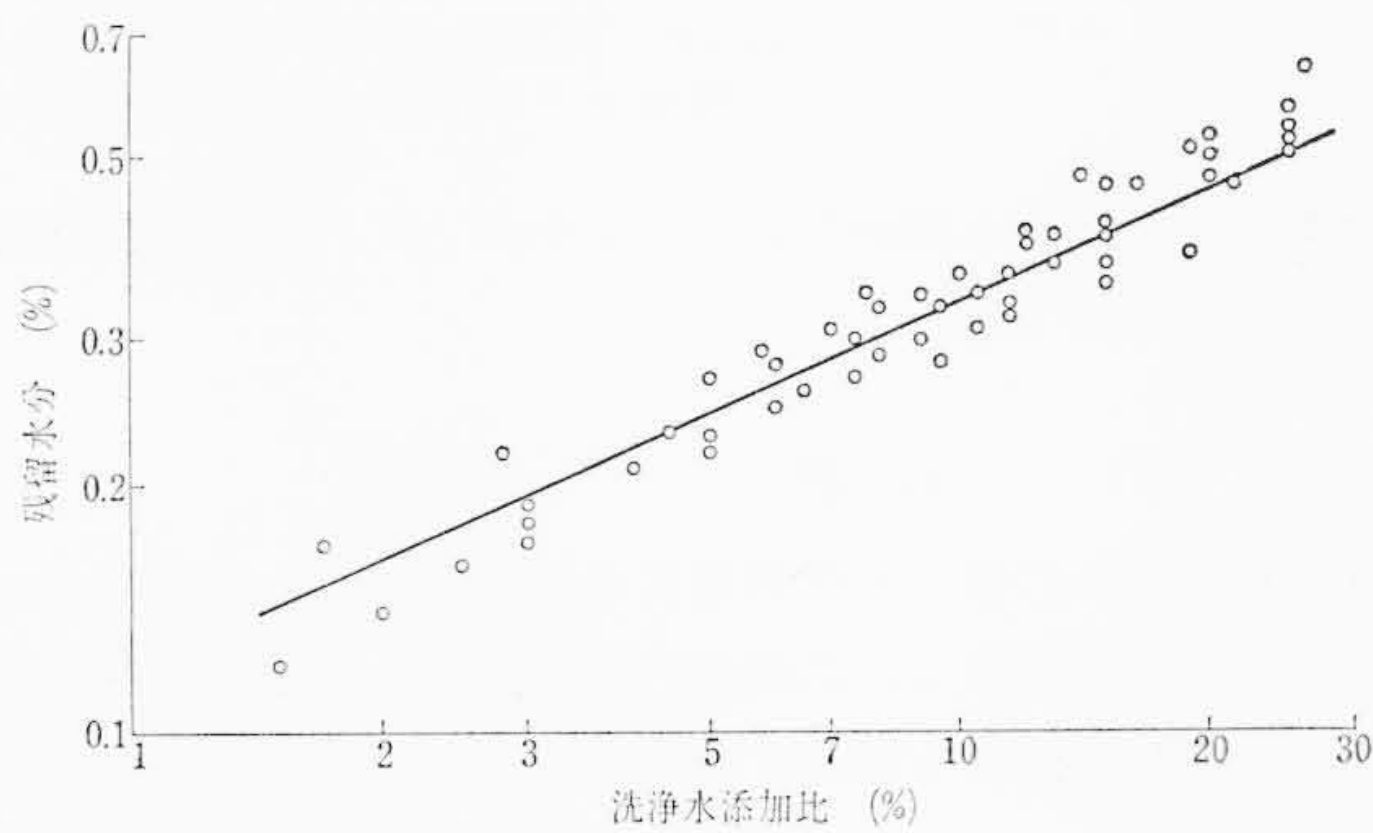


図10 洗浄水添加比と残留水分の関係

洗浄水は分散のみでは不十分で分散-凝集の反復が必要である。

多段液液接触機構は粘度が高く、ナトリウム含有量の多い粗悪重油の水洗に有効で、国内における一般市販C重油のナトリウム含有量を5 ppm以下とするためには接触段数を2, 3段以上とする必要がある。

3.4 油水分離機構 (遠心分離機)

重油水洗における遠心分離機は分散乳化した洗浄水を分離する目的を有する。重油中のナトリウム分がかりに全部洗浄水中に抽出されたとしてもその洗浄水の分離が不十分であれば残留ナトリウムが多くなり、かつ残留水分が多いことは燃焼障害の原因ともなる。

われわれの実験でも残留水分0.5%以上ではナトリウム分離が十分でなかった。

凝集タンクを設置し2段遠心分離とすれば、洗浄水添加比20%を越えないかぎり残留水分は粗悪重油でも0.5%以下にすることができ、低粘度、低比重の場合は1段遠心分離で十分な場合もある。洗浄水添加比と残留水分の関係を示したのが図10である。図10の残留水分はカールフィツシャー法によって測定した値で蒸留法よりいくぶん高い値を示している。

3.5 水洗処理操作

重油の水洗処理条件について定性的にはおよそのことが知られているが、水洗効果に影響を及ぼす因子の相関関係は理論的にも、実験的にもまだは握されていない。

重油水洗操作は一見、液液抽出操作に類似した操作であるかのようにみられるが、重油に含まれるナトリウムは主としてNaClが乳化水に溶解あるいは微小結晶の浮遊状態で存在するとされ、重油と洗浄水中のナトリウムの間には平衡関係がなく当然その分配率も存在しないから抽出とは本質的に異なる操作で抽出理論を適用することはできない。また、この水洗のメカニズムは重油に含まれるナトリ

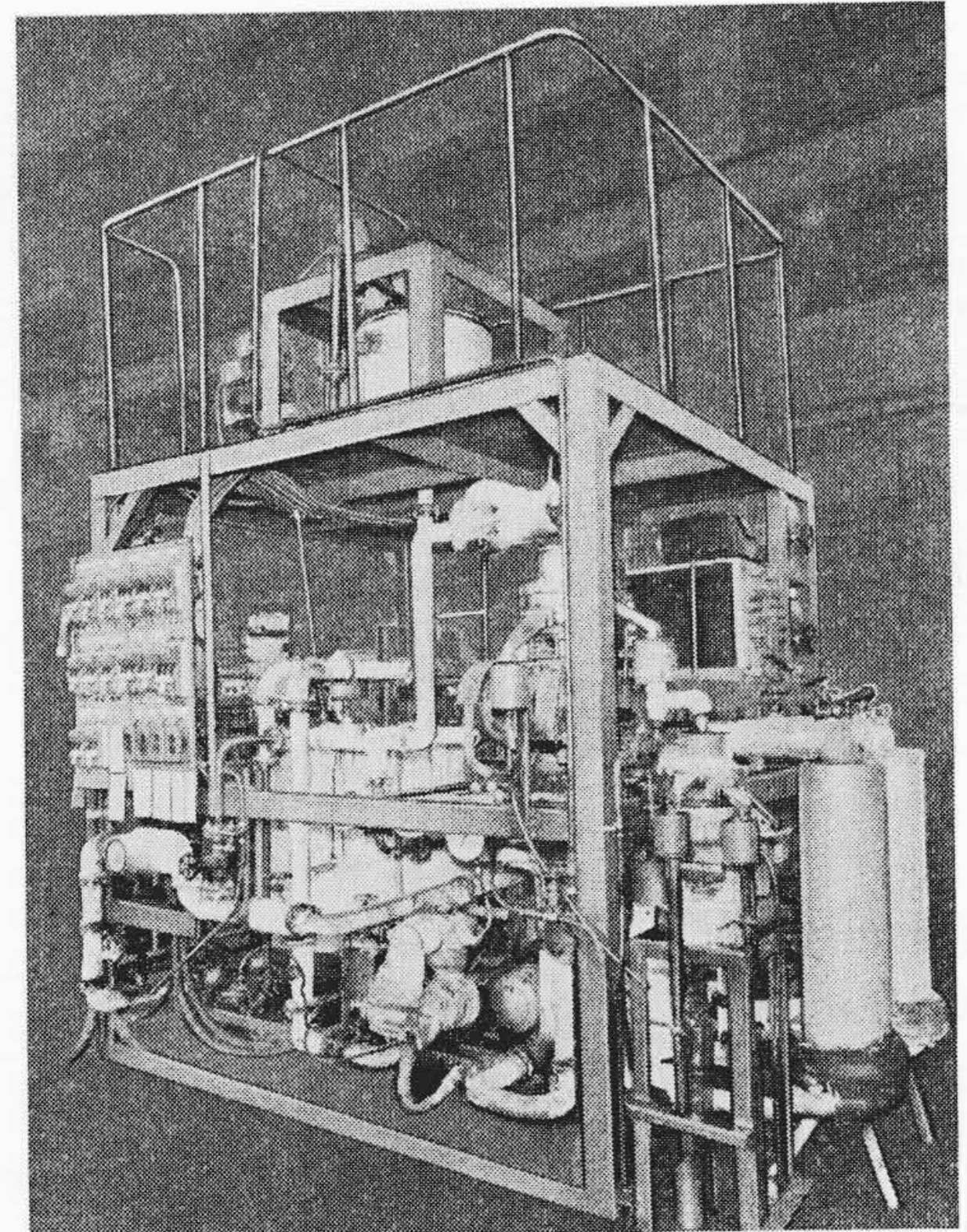


図11 重油水洗処理実験装置

ウムを溶解した乳化水とその微小結晶を洗浄水と攪拌混合することによって低ナトリウム濃度の乳化水の形とし、これを分離除去するにあり、一般に物質移動現象の解析において取り扱われる拡散理論や、二重境界膜説などをそのまま重油水洗の理論解析に適用できない面がある。

したがって、われわれは図1に示すプロセスに相似な図11に示すパイロットプラントにより広範囲の試料について300種類以上に及ぶ実験の結果について次元解析を試み、水洗効果に及ぼす二、三の因子の相関関係、特に液液接触機構(攪拌機構)の影響を定量的に明らかにし、次式のような実験式を得た。

$$C_2 = KN^\alpha \left(\frac{d^3 n \rho}{G} \right)^{k_1 N^\beta} \cdot (\phi_0 - b \phi_0^\varepsilon)^{k_2 N^\gamma} \cdot (C_0)^{k_3 N^\delta} \quad (1)$$

- ここで、 G : 処理流量 (kg/h)
- d : 攪拌羽根の直径 (m)
- n : 攪拌羽根の回転数 (rpm)
- ρ : 処理液体の密度 (kg/m³)
- ϕ_0 : 洗浄水添加比 (%)
- C_0 : 粗油のNa含有量 (ppm)
- C_2 : 水洗後の残留Na含有量 (ppm)
- N : 液液接触段数 (-)

なお、 $K, b, k_1, k_2, k_3, \alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ などは実験により定まる定数であり、無次元数 $(d^3 n \rho / G)$ は攪拌機の攪拌効果を表わし、攪拌におけるレイノルズ数と流れのレイノルズ数の比あるいは攪拌機の吐出流量と処理流量の比を表わす。

重油水洗の実験では、その試料が銘柄および生産ロットによって異なり、計画的に一定性状の試料を多種類にわたって取得することができないので、直接実験データから水洗効果に影響を及ぼす因子の相関関係を求めることが困難であった。したがって、最適な水洗処理条件を(1)式より定量的に検討した。

3.5.1 処理流量

処理流量が水洗効果に及ぼす影響の一例を図12に示す。処理流量の増加に従って残留ナトリウムは増加するが、その変化の影響はわずかである。

3.5.2 洗浄水添加比

洗浄水添加比が水洗効果に及ぼす影響の一例を図13に示す。

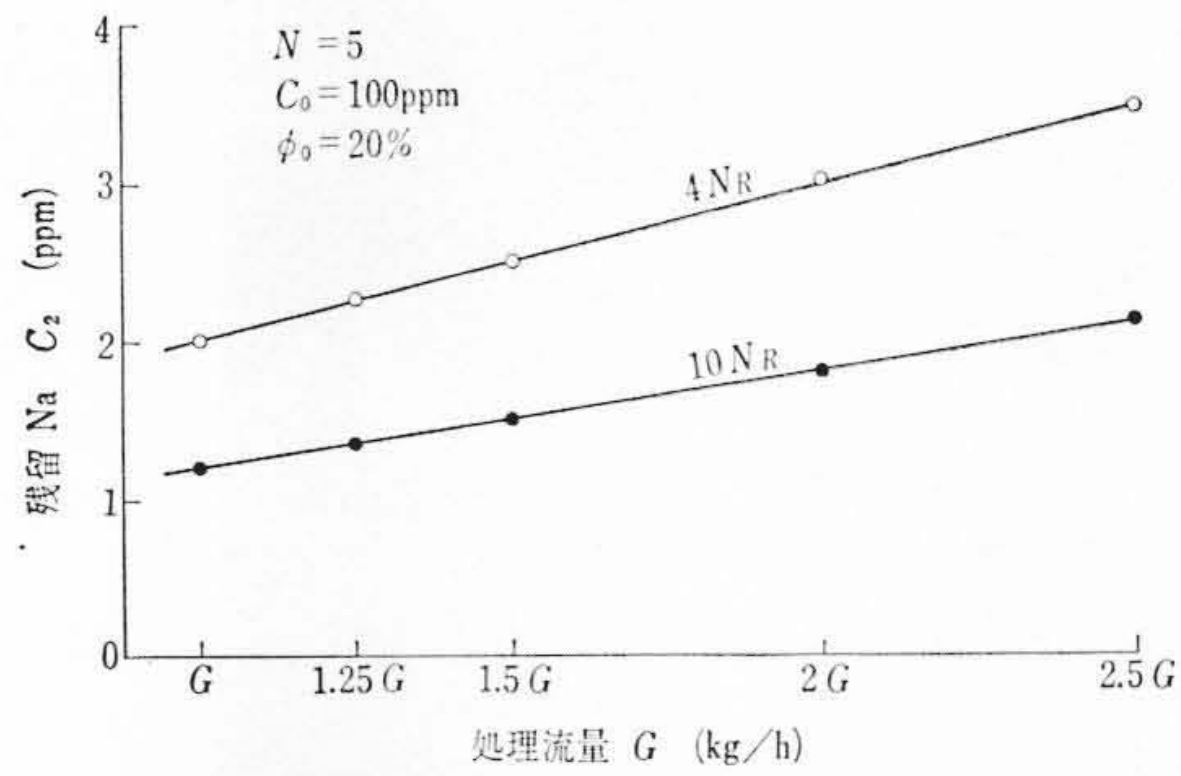


図 12 処理流量と残留ナトリウムの関係の一例

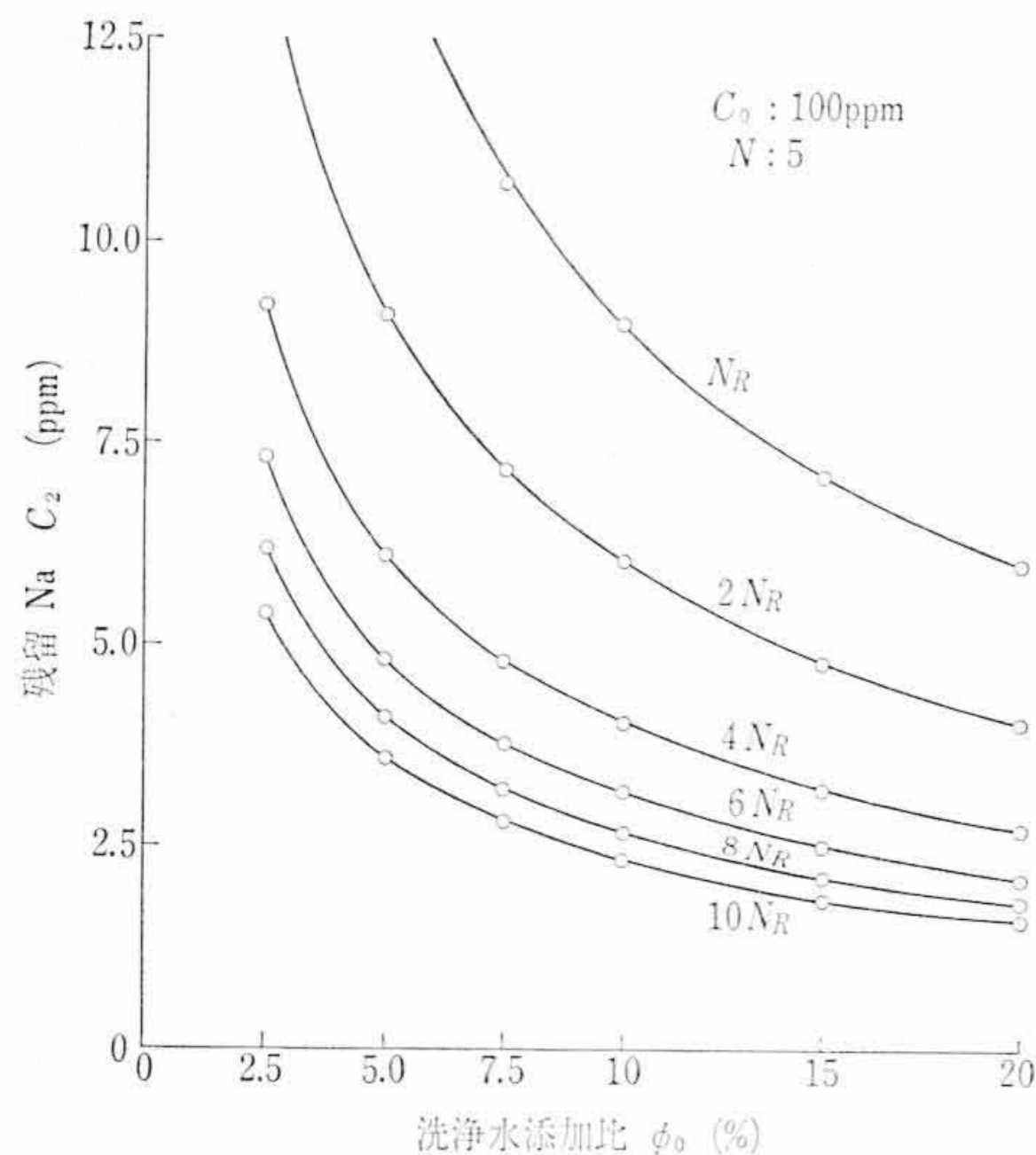


図 13 洗浄水添加比と残留ナトリウムの関係の一例

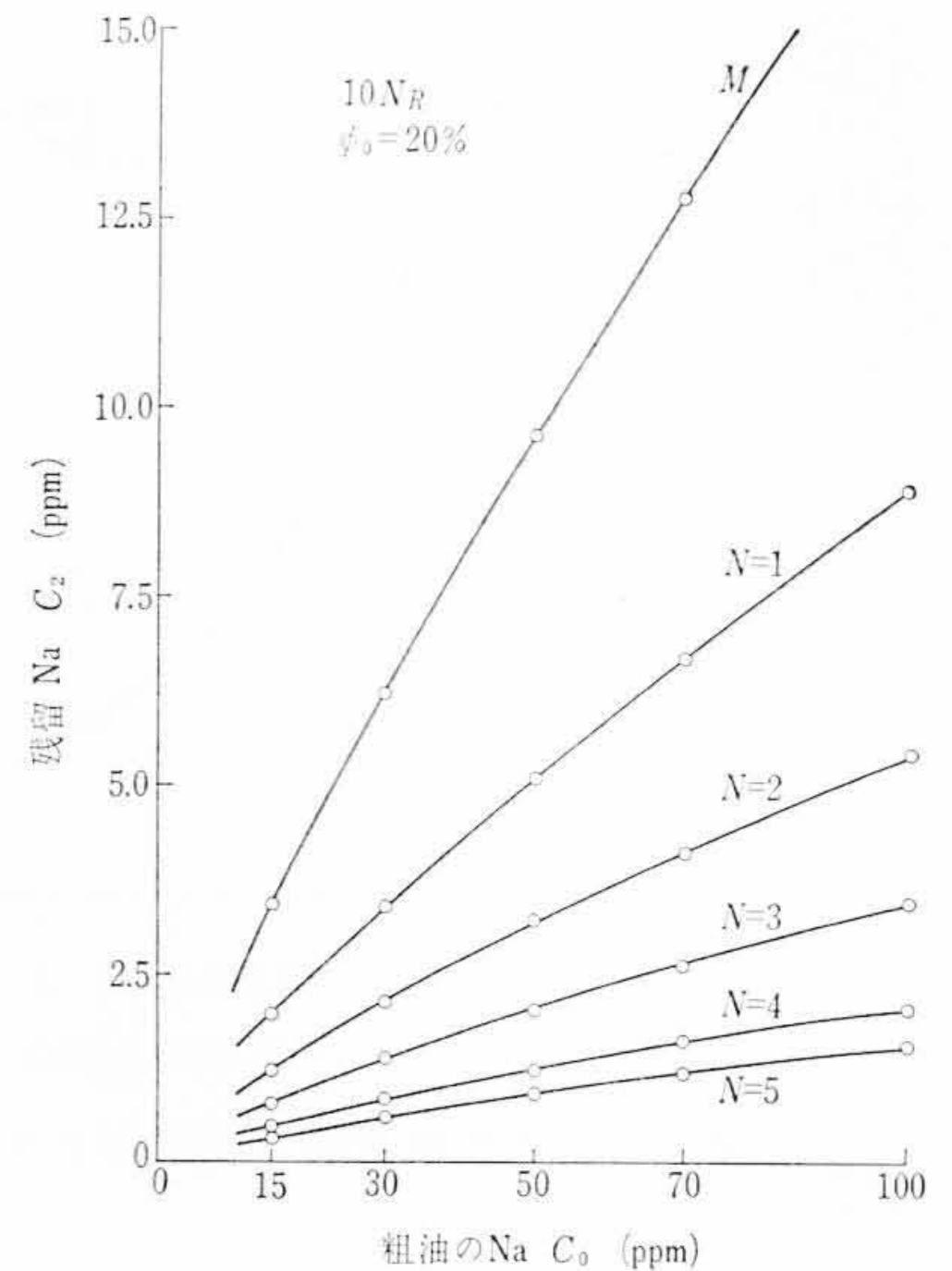


図 14 粗油のナトリウム含有量と残留ナトリウムの関係の一例

低添加比では残留ナトリウムは著しく多いが、高速攪拌の場合は添加比 7.5~10% 以上ではその影響はわずかで残留ナトリウムはほぼ一定になる傾向がある。

3.5.3 攪拌速度

前述のように攪拌効果は(1)式の無次元数 ($d^3 n \rho / G$) によって示されるが、攪拌速度は図 8, 図 13 からわかるようにある程度以上ではその効果は飽和する傾向にあり、ある一定条件まで強力に攪拌混合する必要のあることがわかる。この条件とは図 7 に示したように洗浄水が極微粒子に分散することを意味する。攪拌機の実際の回転速度は無次元数 ($d^3 n \rho / G$) がある値以上になるような処理流量、処理液体の密度、攪拌羽根の直径などによって定められる。

3.5.4 処理温度、乳化防止剤添加量

熱経済の点から処理温度は低温が望ましいが、ディスク形遠心分離機の通油時の油の粘度は 20~25 cst になるよう加熱する必要がある。一般市販 C 重油の 50°C における粘度は 100~130 cst で、これを 20~25 cst にするには約 85~95°C に加熱しなければならない。一方、低粘度重油の実験で処理温度は高温ほど水洗効果がよいことを示しているが、水洗のプロセスで遠心分離機の通油時の処理油は大気開放のため、処理温度 100°C 以上の場合洗浄水をフラッシングし、水洗を果たし得ない。したがって、遠心分離式水洗処理法における処理温度は必然的に 100°C 以下に制約される。しいて温度効果を得るには処理温度を攪拌工程と分離工程の 2 段にするか、分離工程が加圧状態でなし得る分離法 (たとえば遠心抽出機を用いる) にするかしなければならないが、これらの方法は設備費のみならず運搬費の増加の割合に効果が少ないので、われわれは処理温度 95~98°C で 3 段液液接触により 250 cst の C 重油の水洗を行なった。なお処理温度には重油の熱安定性からも上限がある。

乳化防止剤の添加比は 1/5,000 を主として実験したが、添加比を大きくしても特に水洗効果の向上はなかった。本水洗処理法は遠心分離機による強制分離であり、エマルジョン凝集タンクにおける分散洗浄水の凝集促進と分離工程において油損失を防止すれば十分で、処理油に適した速効性の乳化防止剤を使用すべきである。

3.5.5 粗油のナトリウム含有量と液液接触段数

粗油のナトリウム含有量と残留ナトリウム含有量の関係の一例を液液接触段数をパラメータとして示したのが図 14 である。一般市販 C 重油のナトリウム含有量は、われわれが広範囲の試料について行なった実験および数油槽所からの試料の分析結果では 15~60 ppm の範囲にあり、70 ppm 以上 100 ppm に及ぶことはまれで大部分は 30~50 ppm であった。また、図 9 からあきらかなように液液接触段数は、4 段以上でその効果は少なく残留ナト

リウムは一定になる傾向がある。したがって、実機の接触段数は 3 段程度で十分であろう。

4. 結 言

以上、われわれの重油水洗処理法の特長を述べ、水洗効果に及ぼす各因子について考察し、広範囲の実験結果から水洗効果に影響を及ぼす因子の相関関係を表わす実験式を得て、次のようなことを明らかにした。

- (1) 粗悪重油の水洗にはまず強力な攪拌混合により洗浄水を極微粒子に分散することが必要欠くことのできない第一条件であり、攪拌速度は攪拌効果を表わす無次元数 ($d^3 n \rho / G$) の値によって定まる。
- (2) 水洗効果は洗浄水を分散するのみでは十分でなく、分散一凝集の反復すなわち多段液液接触が必要である。一般市販 C 重油については 3 段接触で十分である。
- (3) 処理流量の変化が残留ナトリウムに及ぼす影響はわずかである。
- (4) 水洗処理後の残留水分は 0.5% 以下でなければならない。
- (5) 洗浄水添加比を 7.5~10% 以上にしても水洗効果に及ぼす影響はわずかである。
- (6) 乳化防止剤には速効性のものを用いる必要がある。
- (7) 重油の処理温度は高温ほどよいが、一般市販 C 重油については 85~95°C で十分であり、低粘度の場合にはさらに低温で処理が可能である。

なお、カルシウム分離についても検討したが、重油に含まれるカルシウムには水溶性のものと加水分解の状態で存在しているものがあり、水溶性のカルシウムはナトリウムの場合と同様に除去できる。重油のカルシウム含有量はナトリウムに比べて少なく、ナトリウム分離が十分であれば概して残留カルシウムも少なく、われわれのガスタービンの燃料規格を満足することができた。

ガスタービンの燃料として重油を使用する場合、使用する重油に適した乳化防止剤、処理温度ならびに処理装置を使用すべきで一種類の重油に適当なものが必ずしも他の重油によいと限らない。したがって重油燃焼ガスタービンを成功させる一つのかぎは、一定の性状の重油をその重油に最も適した装置で、かつ、最適の条件で水洗するというにあるといえる。

終わりにのぞみ、本研究の試料を提供された各石油会社ならびに添加剤製造会社のかたがたに対し深甚の謝意を表す。