クロム酸塩あるいは磷酸塩によらず有機系

インヒビターによる冷却水の処理*

N. B. Farnsworth** & R. S. Robertson**

長い間、開放型循環式冷却装置の鋼の腐食を抑制するために磷酸塩とクロム酸塩あるいは双方を使用する処理方法が採用されてきた。磷酸塩もしくはクロム酸塩による処理方法を適用する場合、還元的環境、流体が汚れたりあるいは沈殿が析出するような状態が問題となるような場合ではかなり制約をうける。しかしこれらの制約をうけないようなインヒビターがあることは確かである。

基礎研究

今日まで冷却水による腐食問題を解決するために基本的には2種類の添加剤が一般化されている。使用されるインヒビターは磷酸系もしくはクロム酸塩系のいずれかで全工程を改め、かつ添加量を下げするために諸種の相乗効果をもたらすことができるものであった。

これら2種類の腐食抑制方法は長い間すぐれた結果を示してきた。しかし磷酸塩系あるいはクロム酸塩系インヒビターにはその用法にある程度の制約がある。

磷酸塩系化合物の場合、pH を 6.0 から 6.5 の範囲に厳密にコントロールする必要がある。これらはカルシウムの含有量の多い系内で使用すると磷酸カルシウムの沈殿による被害が起こるので推薦できない。水温が高くあるいは長時間滞留するような系内では腐食防止作用の喪失と磷酸塩の沈殿の形成を起こすためにポリ磷酸塩を転換する原因となる。

クロム酸塩での処理はポリ磷酸塩を使用する場合の操作上のある制約を克服することにはなるけれども、これらにもまた重大な制約がある。軟鋼に起こる孔食が相乗効果剤が添加されていないときの低濃度のクロム酸塩の場合に制約をもつ原因となる。還元環境では防食効果を全く失い、還元をうけたクロム酸塩から起こる汚れを提供することになる。

クロム酸塩を含む冷却水の大量の放出の問題がふえるとともにクロム酸塩の廃棄に対する制限が近い将来どんどん厳しくなっていくであろうと予想される。

水の確保とコストの観点から冷却塔濃度の高添加量が要求される。多くの場合有機系防汚剤の添加は多くの場合高濃度を許すであろう。そのうえ有機系防汚剤は金属表面をきれいにすることによって防食皮膜を形成しインヒビターの作用をよりよくする働きがある。きれいな金

属表面はまた熱伝導度がよくなると同時に腐食をよりよく抑制することを意味する。

これらの特有の欠点があるにもかかわらずクロム酸塩と磷酸塩は今日広く使用されており、たぶんこのまましばらくの間は使われていくであろう。

新しい処理方法のための必要条件

一般的な腐食抑制方法に対する制約や限界を評価するには新しい研究が必要であることは明白である。理想的には次の新しいプログラムを満足させねばならない。すなわち、(1) 良好な腐食防止能力があること、(2) 汚染性のないこと、(3) スラッジ化あるいは析出をさけること、(4) 酸の必要量の少ないものであること、(5) 供給および制御が容易にできることなどである。

一般にこれらの必要条件と良く一致し、より効果的でしかも経済的なプログラムは有機系のインヒビターと防汚剤の組合せである。

磷酸塩やクロム酸塩にたよらないこの種の製品は合成有機薬品と多価イオンの混合物で、異常なインヒビター挙動を賦与するようにバランスがとれている。

この方法で形成する保護酸化皮膜は妨害皮膜として成長過程で観察することができる。テストから得られ分極のデータは磷酸塩類でみられるものと同じ強陰分極特性を示している。

2 年余にわたる現場実験の結果は軟鋼の腐食度がクロム酸塩系あるいは磷酸塩系を用いた場合より低いあるいは同じであることを証明し、そして一般に系内の堆積量が著しく減少していることを示した。

初期の開発と実験室的研究

テスト法

循環式伝熱装置(図1参照)¹⁾で重量減の腐食と堆積量を測定し、その結果を表2から表6までに示した。開放形循環式冷却装置系で多種の水と金属の種類(水の状態、速度、温度、取り入れ率と吐出し率、試験片)は変数とすることができ、それぞれの項目について研究することができた。そして添加率と処理方法をいろいろ変えた場合の結果を記録した。

分極のデータはポテンシオスタットと Anotrol Manual²⁾で開発した回路を使用した。電位の読みを得るために pH メーターをポテンシオスタットに接続して用いた。

少数ではあるが軟鋼の電極あるいは試験片から皮膜はざとって X 線あるいは電子顕微鏡で調べた。Vernon,

* 訳者: 笹川昭夫(帝國石油株式会社技術研究所)

** Nalco Chemical Company, Chicago, Ill.

(原文) Nonchromate, Nonphosphate Organic Cooling Water Treatments, Mater. Prot., Vol. 5, No. 2, 15~19 (1966), Feb.

図 1 伝熱装置の系統図

Wromwell, Nurse ら³⁾, あるいは Albrecht, Pytynia, Robertson ら⁴⁾ によって行われているヨード-アルコール溶液法を使用した。

試験片

テストには SAE 1010, 軟鋼, 含砒アドミラルティと 3003 H 14 アルミニウム試験片を使った(図 1 参照)。これらの鋼とアルミニウムのクーボンは 20 ゲージの引き抜きで $3/8 \times 3$ in である。アドミラルティクーボンもまたこれと同じサイズであるが, ペアで使うときは 1×2 in である。クーボンの前処理は Bregman, Newman⁵⁾ らによって書かれている方法に従った。伝熱試験片は $1/2$ in OD シームレス・チュービングから 18 ゲージ, 長さ 19.5 in に切断した。金属の形態は前記のものと同一である。テスト環境にさす前にトルエンとアセトンで洗浄したチューブはクーボンのようにサンドブラシはかけなかった。

テスト環境から引き上げる場合, チューブはこれらの内面がかたくなったゴム栓で酸とすすぎ液から遮断されている場合を除き, クーボンを取り扱う方法と同じ方法で洗浄した。

テスト水

表 1 は合成水と実際の冷却塔から採取した水の組成を示したものである。新しい有機系インヒビターを平常の保守添加率 (50~70 ppm) で処理している冷却塔の系内

から水サンプル A を採取した。その水の濁度はメーキャップで高濁度であるから 200 度以上であった。水サンプル B は未処理の冷却塔から採取したものである。

テスト条件

伝熱テストは次のような条件のもとで行なった。すなわち再循環レート 2 gpm, 速度 2.2 fps, 水温 125°F (51°C), 加熱速度 9600 BTU/hr/ft^2 , 吐出し量 40, 80, 160 ml/hr, 系内の容積 2,700 ml である。テストは 14 日間のうち初めの 4 日間は高濃度の添加率で後の 11 日間は平常の保守添加率で行なった⁶⁾。

クロム酸塩と磷酸塩系での処理は pH 6.0 ないし 6.5 で, 通常用いられている添加率すなわち, 使用開始時には 60 ppm の CrO_4 あるいは PO_4 を添加し, その後平常の保守添加率として 10~20 ppm に添加量をおとして使った。これらの添加量は全体の処理に対し添加率の高い場合で 120~150 ppm であり, 平常の保守添加率の場合は 40~50 ppm であるのと一致する。詳細については表 4 および表 5 を参照していただきたい。

有機系インヒビターによる処理は pH 7.0 ないし 8.0 で, 表 6 に書かれているほかの点を除いて再循環水全体の処理に対し高い添加率の場合 240 ppm, 保守添加率を 70 ppm で行なった。

分極テストは軟鋼の電極を使って室温における合成水で行なった。

討 論

水中における腐食防止の分野での最近の実験室的研究の多くは金属の表面の酸化皮膜の成長と破壊について学ぶことを目的としている。大気中では酸化は常に保護層として重要な要素であり, 特別な形態として存在する⁷⁾。最近の研究の目的の一つは, 水に有機系の添加剤を加えて鋼に防食酸化皮膜を固定させることである。数種の作用のおだやかな化合物を発見した。そしてそれはインヒビターの低添加率で腐食度を低下させるかなり粘着性のある皮膜をつくる有機化合物の混合物である。ほとんど 2 価であるがある種の陽イオンを添加するとインヒビターの添加量を少なくすることができる。これら陽イオン

表 1 実験室で実験に用いた水の組成

(mg/l 原液)	合 成 冷 却 水				実 際 の 冷 却 水	
	2	4	6	8	A	B
全 溶 解 物	2200	800	250	3000	670	3200
CaCO_3 としての全硬度	400	138	14	1191	475	1580
CaCO_3 としてのカルシウム硬度	250	97	10	792	285	1020
CaCO_3 としてのマグネシウム硬度	150	41	4	399	190	560
CaCO_3 としての全アルカリ度	3~150	3~150	3~150	50~100	84	80
NaCl としての塩素	500	300	51	1426	74	720
Na_2SO_4 としての硫酸塩	1400	400	120	1400	180	2370
SiO_2 としての珪酸塩	1	47	25	1	20	54
F としての弗化物	1	4	0	1	—	0
Fe としての鉄	0~4	0~4	Tr.	Tr.	8.7	0.7
Al_2O_3 としてのアルミニウム	0	10~30	Tr.	Tr.	—	0.7
pH 範 囲	7.0~8.0	7.0~8.0	7.0~8.0	7.0~8.0	7.8	7.6

表 2 種々の水について有機系インヒビターによる処理結果

水の種類 (表1参照)	鋼 (SAE 1010)				アドミラルティチューブ		アドミラルティチューブのクーボン			
	チ ュ ー プ mpy	— mg/cm ²	ク ー ボ ン mpy	— mg/cm ²	mpy	mg/cm ²	mpy	mg/cm ²		
蒸 留 水	1.1	0.9	1.1	0.9	—	—	0.6 0.0	0.2 0.02	アドミラルティ アルミニウム	
合 成 水 2 4 4 6 8	1.2	1.4	1.1	1.2	0.2	0.2	0.9	0.6	鋼	
	—	—	—	—	0.2	0.3	1.5	1.1	鋼	
	1.1	1.4	1.2	0.9	0.2	0.3	0.2	0.3	アドミラルティ	
	0.7	0.6	0.9	0.8	—	—	0.3	0.5	アドミラルティ	
実 際 の 水 A B	1.3	1.9	1.4	1.2	0.2	0.9	2.0	1.7	鋼	
	—	—	—	—	0.2	0.2	1.4	1.2	鋼	

のうちに亜鉛が最も効果的であり、クロム酸塩と磷酸塩系処理剤に最も多く使われている。有機系添加剤と亜鉛塩の最も効果的な混合割合の選択によって、すぐれた実施例をもたらす経済的な添加量を得ることができる。

これらの混合物中の有効有機系インヒビターは分子量が中程度かそれ以下の陰イオン系重合電解質であるといえる。これらの混合物を鋼に適用した場合、最終的には紫-褐色のしっかり固着する保護皮膜が形成されて簡単でしかも経済的に維持できる。他の金属に形成した皮膜も明確でないが保護作用をもっている。

新しい防食系にさらした鋼からはぎとられた皮膜の主要な構成成分は立方形の酸化鉄で微量の亜鉛とカルシウムを含む。ほかに水も存在する。たとえば分極の間あるいはアドミラルティ鋼の対極で陰極と陽極が離れている場合、たぶん陰極表面で酸素の減少から、より高い水酸化物濃度になる結果、陰極において亜鉛の含有量が著しく増加する。

腐食減量と析出物量の結果

有機系インヒビターを用いたときの分極のデータを図2に示した。これらのインヒビターはポリ磷酸塩に近い陰極的活性を示す。比較するためにクロム酸塩とポリ磷酸塩の定性的分極曲線を付記した。

表1にあげてあるテスト水を使って有機系インヒビターで処理した場合の結果を表2に示した。水のアルカリ

性は CaCO₃ を 50~150 ppm の範囲に調整し、pH を 7.0~8.0 の範囲におさめた。鋼とアドミラルティともどもその伝熱管のデータは各種金属のクーボンと同様に腐食率(mpy)と析出物量(mg/cm²)で示した。イオン化していない水でさえも、あらゆる磷酸塩系による処理では不可能なほどすぐれた結果を示した。

表3には伝熱表面と非伝熱表面における各種金属の処理に対する実施例を示した。比較のためにアルミニウム含有量の多い No. 4 の水を用いた。すべての場合孔食は最小であり結果は満足 of のいくものであった。

表4に No. 2 の水を用いて一般に実施されている処理法と有機系インヒビターによる処理法との比較を示した。相乗作用のある磷酸塩タイプで処理した場合わずかに析出量が多くなったのを別にすると、大部分は非常によく似た実施例が得られた。括弧内の下線を付した結果はアドミラルティ伝熱管から得られたものである。

あらゆる冷却水のインヒビターについて最もむずかしい研究課題の一つは経済的な添加量での電極のうち陽極の保護である。表5に No. 4 (アルミニウム含有量の多

表 3 種々の金属の処理について実施例の比較

チューブの金属	チューブの腐食度		クーボンの腐食度		
	mpy	mg/cm ²	mpy	mg/cm ²	
SAE 1010 鋼	1.1	1.4	1.2	0.9	鋼
真空焼入れ鋼	0.6	0.6	1.1	1.1	鋼
アドミラルティ	0.2	0.3	0.2	0.3	アドミラルティ
アルミニウム	0.3	0.3	1.5	1.1	鋼
			1.1	0.9	鋼

表 4 鋼の標準処理と実施例との比較

処理の種類	CrO ₃ , PO ₄ 添加量 (ppm)	チューブの腐食度		クーボンの腐食度	
		mpy	mg/cm ²	mpy	mg/cm ²
ブランク (7日)	0	150	40	200	30
相乗作用によるクロム酸塩	10~20	1.3 (0.3)	1.4 (0.3)	1.2	1.1
クロム酸塩と有機物の混合 相乗作用による磷酸塩	10~15 15~20	1.3 1.4 (0.9)	1.4 2.0 (2.0)	1.7 1.9	1.1 1.6
磷酸塩と有機物の混合 新しい処理法	10 0	0.9 1.2 (0.2)	1.2 1.4 (0.2)	1.4 1.1	0.6 1.2

アドミラルティについての結果は括弧内に示してある

図 2 代表的な分極曲線

表 5 アドミラルティ-鋼対について処理の比較

	CrO ₃ , PO ₄ 添加量 (ppm)	鋼 (mpy)	アドミラル ティ (mpy)
相乗作用によるクロム酸塩 クロム酸塩と有機物の混合	10~15 10	12~18 13~18	0.1~0.2 0.1~0.2
磷酸塩と有機物の混合	10~15 0	3~7 5~6	0.1~0.2 0.1~0.2
新有機系処理法			

表 6 鋼に対する亜鉛の添加量の影響

有機系混合物 (ppm)	亜 鉛 (ppm)	チューブの腐食度 mpy	mg/cm ²	クーボンの腐食度 mpy	mg/cm ²
300	0	2.7	2.3	2.7	1.6
150	0	6.1	6.0	9.0	2.6
100	25	1.0	1.2	0.9	0.6
45	8	1.1	1.4	1.2	0.9
30	5	1.6	1.4	1.3	1.6

い)の水を用いて3種類の基本処理法と有機系インヒビターによる処理法についてアドミラルティ-鋼電極で得た結果を示した。鋼の陽極はこれらの条件で激しく侵された。しかしこの侵食作用を減ずるために用いられる最もよい無機系インヒビターによる処理と効果的に比較できた。もちろんこれらの条件のもとではアドミラルティにわずかの侵食があることを予期していた。

表6では、有機系混合物のインヒビターに亜鉛を加える処理法が実施法を改良するだけでなく全体のインヒビターの濃度の著しい減量をもたらすものであることを示している。実際に亜鉛に対する有機系インヒビターの、ある比率が与えられた水に対し適当な範囲にあれば、全体のインヒビターの濃度の相当量の変化は結果に重大な影響を及ぼさないで可能である。

現場への応用

実験室での研究が終了した後、これらの有機系インヒビターをいろいろに制御された操作条件のもとで2年以上現場実験を実施した。最初に推薦したカルシウムのコントロール限界は800 ppmであった。しかしカルシウムの沈殿が起きずに1,000 ppm以上にカルシウム硬度が保たれているプラントが多かった。これらのプラントでは溶解固形物が5,000 ppm以上あった。

これら有機系インヒビターによる処理の適切なpHは7.0~8.0の範囲であった。すべての場合、酸の所要量が減少し、多くの場合全く酸は必要としなかった。処理後の残りの量は40~80 ppmであった。

これらの有機系インヒビターの平均50 ppmの標準添加率において腐食度は3 mpy以下であって孔食は起こらない。大部分は1 mpy付近の腐食度を示した。

これらの有機系インヒビターの正常の添加率では廃液処理の問題は起こらない。排水中の亜鉛の含有量は飲料水に対し米国公衆衛生規格を下まわる。

ナルコ微生物研究所の研究では、これらのインヒビターは大部分の微生物を完全に死滅しうが、われわれの使用している範囲では廃液処理槽に入れてもよいことを

示している。

世間の大部分は処理した流水の中に冷却塔の廃液を流すことを黙認しているの、汚染問題を解決するための便利な方法を用いる努力を怠っている。しかしカンサスとペンシルバニアの両州の現在クロム酸塩系処理を禁止している数箇所では有機系インヒビター処理の廃液の排出を認めている。

実 例

中西部の鉄鋼プラントでは腐食を抑制するためにクロム酸塩系インヒビターを使用していた。冷却塔内での濃度は析出を防止するために1.5に制限されていた。このプラントで有機系インヒビターを使い始めてから、その濃度は3~4にあがり、酸の供給は完全に停止された。この系での析出物は事実上なくなり、低い腐食度で維持することができた。多くの人と時間による費用の節約に加えて処理費用が1日当り10ドル安くなった。

米国中部の二つの化学工場では厳重な汚染規制になやまされた。加うるに、このプラントは冷却塔から出る汚物やちりのために非常に汚れた状態であった。州では有機系インヒビターを使っている場合に限りコントロールした流水の中にこれらの冷却塔からの廃液の排出を許可した。プラントでは汚染問題について研究していないが、有機系インヒビターを使い始めてから軟鋼の腐食率は1 mpy以下になった。全体の処理費は変わらないが、結果は大きく改善され、汚染問題を起こらなくなった。

結 論

これは相乗作用を起こすクロム酸塩とポリ磷酸塩系インヒビターが開発されて以来の冷却水における防食技術の初めての大きな突破口である。実験室と現場での応用の両者の結果はともに有機系インヒビターは次のような利点をもっていることを明らかにした。すなわち、(1)優秀な防食効果、(2)良好な汚染防止、(3)廃液処理問題にならない、(4)酸の所要量の減少、(5)高濃度に対する許容、(6)経済性。

討 論

Mortimer C. Bloom, Washington, D. C. の質問:

あなたは皮膚の形態について研究されましたか。それはどんな性質のものですか。

著者の返答 Robertson:

皮膚はおもに立方晶酸化鉄からなっている。X線と電子顕微鏡によると γ 酸化鉄であることがわかる。

William H. Rodewald, Anaheim, Calif. の質問:

有機系インヒビターの処理において塩素の影響はどうですか。他の殺虫剤については、pHの7以下あるいは8以上の場合の影響はどうですか。保護皮膚については。

著者の返答 Farnsworth:

周期的な塩素化は無害である。銅のインヒビターが加えられる場合は塩素はおすすめできない。

Robertson:

pH 7 以下では保護皮膜の形成を妨害する。pH 8.5 以上の場合には水による他の問題を引き起こす。多量の処理残留物は、ある条件のもとでは必要であろう。

James L. Willa, St. Louis, Mo. の質問:

クロム酸塩の除去と CaCO_3 の増加および pH の冷却塔の木材に対する影響はどうか。

著者の返答 Farnsworth:

われわれはこれらのインヒビターの正常な操作上の pH と CaCO_3 の濃度はいかなる木材に対しても問題の原因になるとは考えない。むしろ有機物が存在することによってある種の木材を保護する作用が現われている。

参考文献

- 1) A. J. Freedman, W. J. Ryznar & J. D. Knapp: Design of Equipment and Operation of Laboratory Tests for Heat Transfer Surfacing Inhibition in Cooling Water. *Mater. Prot.*, **1**, 22~30t (1962) Oct.

- 2) Anotrol Division, Drawer 1627, Ponca City, Okla. Beckman Instruments, Inc., 2500 Harbor Blvd., Fullerton, Calif.
- 3) W. H. J. Vernon, F. N. Wormwell & T. J. Nurse: *J. Chem. Soc.*, 621 (1939).
- 4) W. L. Albrecht, D. L. Pytynia & R. S. Robertson: "Electron Microscopy Studies of Iron Corrosion Inhibitor in Aqueous System," National Meeting of the Electrochemical Society, Inc., September, 1963.
- 5) J. I. Bergman & T. R. Newman: Developments in Cooling System Treatments, *Corrosion*, **15**, 97t (1959)
- 6) P. R. Puckorius & W. J. Ryznar: Film Formation Versus Film Maintenance in Cooling Water Inhibitor Performance, *Corrosion*, **16**, 473t (1960).
- 7) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).

そのほかの興味のある文献

- A Orman Fisher & Joe R. Jeter: Correlation of Lab and Field Data on Five Corrosion Inhibitors for Recirculating Water Systems, *Mater. Prot.*, **10** (1964) May.
- Jess Beecher & E. A. Savinelli: Zinc-Chromate-Organic Inhibitor for Controlling Corrosion in an Open Circulating Cooling Water System, *Mater. Prot.*, **15** (1964) Feb.
- Herman Kerst: Influence of Inhibitors on Corrosion and Scale Deposition on Heat Transfer Surfaces in Fresh Water Cooling Systems, *Mater. Prot.*, **10** (1962) Oct.

Glossary of Terms used in Maintenance Painting (24)

V

VM&P naptha—varnish and paint manufacturers naptha; an aliphatic solvent.

vapor degreasing—a cleaning process utilizing condensing solvent as the cleaning agent.

vaporization—conversion from liquid or solid to a gaseous state; phase change.

varnish—liquid composition of oil, resin, thinners and driers, which is converted to a transparent or translucent solid film after application as a thin layer or coat.

vehicle—liquid carrier; binder; anything dissolved in the liquid portion of a paint is a part of the vehicle.

veiling—curtaining; sagging.

venturi—a tube having a restriction to promote velocity increase.

vertical pattern—a spray pattern whose longest dimension is vertical.

vinyl acetate—a particular resin monomer; obtained

by reaction of acetylene and acetic acid; see PVA, polyvinyl acetate.

vinyl chloride—a particular resin monomer; obtained by reaction of acetylene and hydrochloric acid, cracking of ethylene dichloride, or reaction of ethylene dichloride and caustic soda; see PVC, polyvinyl chloride.

vinyl coating—one in which the major portion of binder is of the vinyl resin family.

vinyl copolymer—resins produced by copolymerizing vinyl acetate and vinyl chloride.

vinyl resins—a particular group of film formers; see PVA and PVC.

viscosity—a measure of fluidity.

viscosity cup—a device for measuring viscosity.

voids—holidays, holes, skips.

volatiles—fluids which evaporate rapidly.

volatile content—percentage of materials which evaporate.

Mater. Prot., **4**, No. 1, 73~78 (1965) Jan.