冷却水による腐食を防止する新技術*

T. F. Degnan** & A. W. Fynsk**

冷却水のコストが高くなっている諸原因の中で、一番大きなものは腐食である。水冷却設備が化学工場の投資の大きな部分を占めていることが多く、また工場を順調に運転するためにきわめて重要なものであるので、腐食を防止するためにできるだけ努力する必要がある。この報文では典型的な冷却水系の経済的な防食対策について概説し、冷却水系での二つの最近の進歩、すなわち小型の試験用熱交換器および塗装した渦巻型の熱交換器の経験につき述べる。

問題解決の手がかり

冷却水系の腐食を防止するために最も適した解決方法を選ぶことは、多くの直接的あるいは間接的因子が関係して来るので、非常に複雑なものとなる。直接関係のある因子としては、水温、流速および水質があり¹⁾ 間接的な因子としては運転要員と水質の専門家の技量と配属の可能性、廃水の水質の制限、および運転の信頼性などが考えられる。Sussman が最近ある総説の中で、冷却水系の防食方法を選定する必要がある因子で、化学とは関係のない事項について述べている²⁾。

冷却水系のあるものは、費用がかかりすぎるので完全な水処理のできないこともある。また、経済的な水処理の方法として高価な耐食性材料を用いたり、空気冷却または他の解決方法をとった方がよいことも多い。

設計の総合的な考え

適正な設計をすることは冷却水系の腐食を効果的に防止するにはきわめて重要なことである。反応工程の設計をする際に関係する専門家の数は非常に多いが、専門家の目標の一つであるよい耐食性の装置を設計するためには、共同して作業を行わなければならない。基礎的な設計データが用意できたとき、すなわち新しいプロジェクトの初期の設計段階から共同作業を行えば、最も効果がある。耐食材料、水処理および装置設計を含めて一般的な防食方法について予備的な研究を行っておくべきである。このようにしておけば、いつも同じ程度の注意を払って装置の設計ができる。

水処理と構造材料

水処理の方法の選定と構造材料の選定とは、一つの系では相互に密接な関係がある。構造材料の防食を目的と

した水処理の程度は、一般に、水を1回だけしか使わないところで行なわれているきわめてわずかの処理しかしていないか、まったく処理せずに使用するものから始まって、普通密閉系の冷却水で行なわれているように高度の水処理を行なうものまでいろいろある。また構造材料も安価な炭素鋼も使われているしまた高価な合金も使われている。

水の専門家に連絡のあったときはすでに反応系全体の設計が終わっていることも時にはある。この場合水の専門家は多種類の金属を用いた冷却水系で使用する水の治療につき考えるといった難問題を解決しなければならなくなる。そのため、ほんの二三の非常に重要な熱交換器を防食するため高度の水処理をしなければならなくなることもある。

運転条件

ある新しい反応工程の防食方法を設計するときに重要な一つ因子は、運転条件に関しての正確でしかも完全な情報のあることである。不完全な情報をもととして設計をすると余裕のある設計をすることとなり、熱交換器のコストが上がるばかりでなく腐食もひどくなる。たとえば、熱交換器が大きすぎるときは冷却水をしぼることになり、冷却水の流速が低下し、沈着物の量がふえ金属表面の温度が上がり、その結果腐食が促進することになる。

運転要員

正しく設計した装置でも運転を誤まれば、早期の故障が起こる。したがって運転要員に十分情報を与えておかななくてはならない。たとえば、設計に関与した専門家が運転後も現場の相談にのれば、装置を順調に、しかも最も経済的に運転できる。

試験用の熱交換器

評価の方法が適正であれば、腐食の信頼性あるデータは構造材料および水処理方法の選定に役立つものである。冷却水系について、最も一般的な試験方法は腐食試験片と電気抵抗測定用の試験片を使用する方法である。これらの試験方法でも役に立つデータは得られるが、熱交換器で特別に認められる現象でしかも冷却器の腐食の主原因となることのある現象、たとえば凹み、流れの乱れ、沈着などの諸現象を前述の試験方法で再現することができない。最も信頼できるデータは実装置と同じ寸法の熱交換器を使用すればえられるが、このような方法は費用がかかり実際のでないで、実行されることはまず

* 訳者：鈴木千秋・松永孝雄(味の素株式会社 中央研究所)

** E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (原文) Improved Techniques for Cooling Water Corrosion Control, Mater. Prot., Vol. 5, No. 8, 29~31 (1966) Aug.

ない。合理的な妥協として考えられるのは、熱交換器の形をした小型の試験装置を用いる試験方法で、実装置と似た条件で試験できる。この種の試験装置で腐食と沈着の評価のできるものとしては NACE Task Group T-5 C-1 が開発した装置がある³⁾。

Du Pont で冷却水による腐食の研究に用いている熱交換器は長さ 470 mm で幅 89 mm のものである。この中に長さ 610 mm の太さ 3/4 B の管が、中心間距離 25 mm で、三角形の各頂点の位置に 7 本おさめられている。管は二重の管板とネオプレンのガスケットを用いて所定の位置に圧縮して取り付け、熱交換器は水平または垂直にして使用できるようにした。水蒸気、熱水または反応液はシェル側にも管内にも入れられるようにし、冷却水はそれぞれ反対側に入れるようにした (図 1)。

図 1 試験用熱交換器

この型の熱交換器を用いて行なった実際の例を次の実際例に示す。

実例 1

1961 年に 34,000 l/min の冷却水再使用型の熱交換器を設置した。深井戸の用水は、硫酸で pH の調節を行ない、市販のクロム酸塩-亜鉛-有機物-磷酸塩のインヒビターで防食を行ない、塩素で微生物の生長を抑制した。

1954 年にもっと小型の熱交換器をこの工場に設置したがその時の経験によると、銅管を使用した熱交換器のシェル側の防食には高度の水処理 (800~1,000 ppm のクロム酸塩の添加) が必要であることがわかった。しかしこのような高度の水処理は、34,000 l/min といった大型の冷却器では、水処理の費用がかかりすぎるし、またクロム酸廃液の処理の問題があるため実施できなかった。実際に 1961 年に採用した方法は、ある種の市販の

インヒビターを 60 ppm 用い、炭素鋼の使用をやめステンレス鋼と銅合金を用いる方法であった。

この熱交換器を使用し始めて約 1 年後に、この工場に同様の設備をもう 1 基増設する計画が始まった。このときにはインヒビターの効果で熱交換器の状態も良好であったしまた炭素鋼配管の状態も良好 (侵食度 0.025 mm/yr 以下) であったので、このインヒビター (1954 年には市販されていなかった) を使用すれば熱交換器を炭素鋼でつくっても差支えないのではないかと、という疑問が起こった。もしこの熱交換器に炭素鋼を用いれば、21,600,000 円の費用の節減が可能でありまた材質の決定までまだ 4 ヶ月間の余裕があったので、小型の試験用熱交換器を用いて、炭素鋼でその熱交換器を製造してもよいか試験することとした。

試験装置の概要

2 基の試験用熱交換器を既設の冷却塔系に設置した。冷却水はいずれも熱交換器のシェル側に通し、底部より入れ、頂部から出した。実装置と似た効果をうるため管の内側に熱湯を通した。一つの装置では 50°C とし、一つの塔では 70°C とした。また、塔からの復水中に腐食試験片および電気抵抗測定用の試験片を、比較試験のため挿入した。

試験方法

試験用熱交換器は 3 ヶ月間運転した。電気抵抗試験片および腐食試験片はそれぞれ 20 日間および 90 日間浸漬した。試験用熱交換器は毎日流速の点検をし、必要なデータの記録を行なった。冷却水の流速は 0.9 m/sec に保った。

試験結果

腐食試験片および電気抵抗試験片の腐食はわずかであった。SAE 1020 の腐食試験片についての 2.5 ヶ月間の実験結果では 0.0089 mm/yr であった。鋼製の電気抵抗試験片の 20 日間の実験結果では 0.045 mm/yr であった。

一方、2 基の試験用熱交換器では沈着物の付着が起こり、邪魔板の個所では特に著しい付着が起こって激しい孔食が認められた。また、沈着物の量が多くなり隣接する管の間がつまってしまった箇所もあった。

熱移動があまり起こっていない炭素鋼のシェル内では腐食はすくなかった。

実例 2

試験用の熱交換器を用いて好結果のえられた今一つの例は、河水を 1 回だけ使用する熱交換器である。炭素鋼をこの冷却水系で使用すると 6 ヶ月以内に腐食した。

更に 304 型のステンレス鋼は通気不十分なたて形熱交換器では応力腐食割れを起こし、430 型は激しい孔食を起こした。冷却水は 1 回だけしか使用しないので、水処

水側で著しい沈着物が認められた。付着物は硬い磁性酸化鉄、泥および砂の混合物であった。

空気で吹きとばしたり、あるいは高压のボースで洗浄しようと試みたがうまくいかなかった。棒を使って機械的に付着物をかき落したところ、手押車に数杯はとれたが、渦巻の板の間の距離を保つためにリベットが多数使用してあるので手間がかかり工場で行なうには適した方法ではなかった。6ヵ月後に6基の熱交換器を酸洗した。しかし酸洗によって伝熱および冷却水の流れが順調になった期間は短く、2ヵ月後には6基の熱交換器を稼動しなければならなくなった。

11ヵ月使用後、2基の熱交換器の中心部から洩れが認められた。1基は天蓋より150mmのところから2個の孔があった。中心部および冷却水の出口の近傍では全面腐食が認められた。しかし、全面腐食は洩れた酸が希釈されて起こしたものと考えられる。

まだ洩れを起こしていない他の熱交換器を調べてみたところ、厚く付着物がついており、中心部には大きなこぶができていた。こぶの下の方の深さは3.2mm以上であった。液洩れを起こした熱交換器は腐食した内側の方の渦巻を切断して応急修理をした。

恒久的な解決策として次の方法が考えられた。すなわち(1)ポリ磷酸塩を水に加えて鋼の防食をする。(2)304型ステンレス鋼製の渦巻型冷却器を使用する。(3)2種の金属を用いた熱交換器を作り、発煙硫酸側は鋼とし、水側はアドミラルティ黄銅とする。(4)水側に防食塗料を塗装した鋼製の熱交換器を使用する。

1回しか使わない冷却水にポリ磷酸塩を加える方法については十分考慮した。この方法は年間わずか720,000円しか費用がかからないので、経済的にも十分可能性のある方法と考えた。しかし、この方法には不確実な点が多く、とくに沈着の点に問題がありそうであった。

ステンレス鋼製の熱交換器には若干の欠点があった。最初の設備投資が多く、この河水での経験ではある種の環境では応力腐食割れが起こることがわかっていた。渦巻型熱交換器には多数の凹みがあり、そこで塩化物の濃縮が起こるものと考えられる。

2種の金属を用いる多管式熱交換器の費用はステンレス鋼の渦巻型熱交換器よりも高価であるし、多管式熱交換器は管板のところで液の流動によりエロージョン・コロージョンを起こすことが他の工場での経験からわかって

いた。防食塗料を使用する方法は、渦巻型熱交換器の構造が浸漬による塗装に適した形をしていることと、ステンレス鋼製の渦巻型熱交換器や2種類の金属を用いた多管式熱交換器より安いので、採用してみたい方法であった。焼付型のフェノール樹脂塗料は耐水および耐熱性が良好で硬く平滑で清掃が容易で熱伝達特性が良好という特長がある。この熱交換器には焼付型のフェノール樹脂を試用することとした。

塗料の特性を十分に生かすために、できるだけ鋭い角と凹みがなくなるように構造を変更した。すなわち、(1)厚い12.5mmの中心板を用いて中心部のスパイダを取りさった。(2)ステンレス鋼製のリベットの多くのものを、溝の外に断面が3角形の棒を全溶接したものに取りかえた。(3)マニホールドは外部から支持するようにして、内部の支持物は撤去した。

最初の塗装した渦巻型熱交換器を設置したのは1963年3月で、間もなく更に2基を設置した。いずれも現在まで順調に稼動している。通常これらのうち2基だけ一度に稼動していて、泥の沈着物を取り除くため定期的に空気を吹きこんでいる。

ま と め

冷却水系での腐食を防止する問題に取りくむには、多くの直接的および間接的な因子について考えなくてはならない。プロセスデザイナー、冶金学者、水の専門家、動力技術者および他の専門家達が早期から協力して、一般的な防食計画を立てれば、冷却水の費用を節減できる。

試験用の小型熱交換器は冷却水系における腐食を推定する手段として、実際の装置と似た条件下で試験できるので価値あるものである。この試験装置は多管式熱交換器について信頼性あるデータのえられる唯一の試験装置である。

渦巻型熱交換器に防食塗料を塗装すると、炭素鋼を1回しか河水を使用しない熱交換器に使用できるようになり、かなりの経費節減を行なえた。

文 献

- 1) J.K. Rice: Treatment of Recirculating Cooling Water. *Corrosion*, 8, No. 11, 375~79 t (1952) Nov.
- 2) Sussman: Effects of System Size on Cooling Water Treatment. *Mater. Prot.*, 3, No. 10, 52~57 (1964) Oct.
- 3) Standard Heat Exchanger for Cooling Water Tests. Report of NACE Technical Unit Committee T-5 C. *Mater. Prot.*, 4, 70 (1965) Aug.