高 純 度 水 の 貯 蔵*

The Storage of High Purity Water

R. R. Dlesk**

Corrosion, Vol. 13, No. 9, 585t~588t (1957) Sept.

緒 論

現代の蒸気ボイラーはほんの数年前には夢でしかなかったような温度と圧力で運転している。温度と圧力が漸次増加するにつれて水の純度に対する要求が次第に高くなっていくことが必然的に伴ってくる。このように高純度水が必要となることによって問題はますます複雑となる。この水を経済的に貯蔵することもこれらの問題のうちの一つである。

高 純 度 水

“高純度水”なる言葉には水の用途が数あるのと同数位の意義が含まれている。保健所、工場主、醸造者そしておそらく燭台を作る者でさえも高純度水の本質が何であるかについてはそれぞれ独自の見解を持っている。もちろん“高純度水”あるいはもっと正しくいえば“最高純度水”とはすべての固形物およびガスを含まない水と定義できる。しかし実用の見地からいえばこの定義は正しくない。

一般に、電力応用工業では高純度水を硬度、シリカおよび溶存ガスが低く、かつ電気抵抗が約 $500,000\Omega\text{-cm}$ の水と定義する。しかし“高純度”ということは一定の概念ではない。今日の高純度水は10年前、いや5年前とさえ著しく異なっているのであって、1952年に“高純度”であったものも今日では“不純”である。明日になればさらに大きな変化がもたらされるであろう。原子動力時代には電気抵抗が $1\sim 10\times 10^6\Omega\text{-cm}$ の水が必要となろう。

貯 蔵 の 問 題

不幸にして蒸気発生に用いられる水の純度が高くなるにつれ、それにほぼ比例して水貯蔵用鋼製タンクの腐食率がましている。このような増加は経済的にみてもまた純度を保つ点からみても致命的であるので、腐食を軽減し、できればそれを抑制するような努力を重ねることが必要となっている。

この問題には一般的に二つの面がある。すなわち 1) 現存の水貯蔵用鋼製装置の経済的防食と、2) あまり高価でない耐食性容器を求めることである。

防 食 被 覆

現存の水貯蔵用装置を高純度水の有害な影響から防食

できそうに考えられる数種の被覆について研究室で研究した。そのうちのいくつかは現場装置に適用してみたが、その効果はさまざまであった。

全体として、いろいろの型の被覆によって水貯蔵用タンクを防食することはあまり有効でなかった。大抵の被覆は次に述べるようないくつかの因子によって効果が削がれている。すなわち 1) 水温、2) 多くの被覆に存する有孔度、そして 3) 水を汚染する可能性などである。タンクの浸水部の被覆の連続性を保持することは特に重要である。タンクには酸素濃淡電池型の腐食が起り、そのため腐食は被覆の破れ目に集中し、全面が一様に腐食されないで短時間に孔が開くことになる。

鉛丹ペイント

2種類の鉛丹ペイントについて実験室的試験が行われた。すなわち鉛工業会処方で 7-4 (フェノール系ワニスビヒクルに赤色珪酸鉛顔料) と 7-1 (アマニ油ビヒクルに鉛丹顔料) とである。

4個の鋼製円筒の内面をサンドブラストしてから新しい錆の出る前にペイントを吹付けた。2個宛に別々塗料を用いた。29.4°C で 72hr 空气中乾燥した後2個のうちの一つの塗膜に鈍器でわざと引掻傷をつけた。それからその四つの円筒に蒸留水を満した。29.4°C の蒸留水に1週間および4週間ふれさせた後で、円筒を検査し、水中のシリカの量を求めた。(シリカは高圧ボイラーにはきわめて望ましくない。その濃度が1ppm以上であると、それは蒸気と共にタービン翼に運ばれる。このような沈着はタービンの能率を大いに低下させる)。

試験によると処方7-1の方が貯蔵タンクの防食には有効であることがわかった。処方7-1 (アマニ油ペイント) を塗布したものの搔傷部の鋼は4週間後も錆びなかったが、フェノール系ワニスペイントの搔傷部の鋼は1週間以内に錆びた。

処方7-4からのシリカの混入はわずかに0.5ppmで、これは許容範囲内にある。しかし処方7-4ペイントは鉛丹塗膜の大きな面積が脱落するようなひどい欠陥をいくつかは生ずる可能性がある点で、望ましくない多量のシリカをボイラー水中に出すおそれがある。鉛丹—アマニ油ペイントを現場の装置に応用してみた結果、おそらく低温の貯水装置を有効に防食するのに最も有望な経済的塗

* 訳者 伊藤伍郎 科学研究所

** Commonwealth Edison Co., Chicago, Illinois.

膜であることがわかった。しかしそれも完全に理想的なものとはほど遠いのである。このききめの不完全であることは1953年9月に据付けられた400,000ガロンの鋼製タンクで脱塩水を貯蔵するものの場合にわかったことである。タンクを製作するに先だって、加工された炭素鋼板は酸洗処理をし、次いでまた暖い間にアマニ油ビヒクルの鉛丹ペイントを工場内ではけ塗りした(ペイントの顔料は若干の重晶石、酸化鉄および黒鉛をも含んでいた)。組立後にすべての露出部は鉛丹プライマーを用いて現場で仕上塗りをした。9月30日から11月30日の間にアマニ油鉛丹ペイントを3回塗った。2年後にタンクを空にして検査した。

無数の小さなふくれが大きな斑点をなして、無疵の部分の間にタンクの全表面積の約20%だけ存在していた。ふくれの大きいものの直径は約 $\frac{1}{2}$ inであった。ふくれの少数のものには水が入っており、その他は空気が入っていた。圧力をかけると水の入っていたものは破れたが、空気の入っていたものはその隣の塗膜をもち上げようとする傾向があった。ふくれの破れたところでみると工場で塗った下塗りは完全であって、これによれば現場での塗膜が下塗り塗膜に比べて密着性が弱いとみられる。溶接部は工場での塗膜が焼けて取れてしまったので現場で鉛丹プライマーで補修したのであるが、その塗膜はすべて不完全な状態であった。下塗りと仕上塗りとを組み合わせるのはよくないように考えられるが、これは下塗りを乾燥し過ぎて塗膜間の密着力を弱くしたためかもしれない。

金属亜鉛ペイント

防食塗装として金属亜鉛ペイントを用いたがきわめて悪い結果に終わった。2個の30,000ガロン鋼製タンクを脱塩水貯蔵用に据付ける前に、加工した鋼板は工場で金属亜鉛ペイントを塗布した。タンクを組立後に現場で2回追加塗りをした。

5年間使用した後でタンクの内面を検査した。塗膜は完全に剥れて、側壁には大きな錆瘤があり、その下には深い食孔があった。底部は赤錆と、かつては“保護用”の塗膜であったところの灰白色の汚物との混合物が $\frac{1}{2}$ inの深さでたまっていた。

合 成 ゴ ム

研究室での試験でもまた現場での経験でも、合成ゴム塗装は蒸留水タンクの防食用として適当でないことがわかっていてる。

2枚の鋼板にプライマーを1回浸し塗りし、合成ゴムの浸し塗りを10回したものを71~82°Cの蒸留水を容れたタンク内に結び付けた。21ヵ月後には塗膜はきわめて脆くなり凹凸を生じて、亀裂によっては塗膜を通して下地の金属にまで至っているものもあった。また66°Cの

蒸留水中での試験を行なった試片も11ヵ月後にはひどいふくれを生じた。

1949年12月にはある100,000ガロンタンクにサンドブラストをし、プライマーと促進剤とを塗布した後に、ゴム被覆を11回ロール塗して $\frac{1}{2}$ inの厚みとした。外部の温度が低かったので、ペイントをうまく塗るためには暖い空気をタンク内に吹込むことが必要であった。

1年後に検査したところ、塗膜はひどいふくれを生じていた。ふくれは小さくて、最も大きいもので直径約 $\frac{1}{2}$ inであった。さらに3年間使用後には状態はさらに悪くなった。ふくれの数はさらにまし、さらに脆くなったように見られた。その多くのものは錆色のついた水が充滿していた。

同じ場所での別のタンクは1950年7月に塗装した。同じような方法を用いたが、熱気はもちろんいらなかった。このタンクの塗装も前回の失敗を繰返したにすぎなかった。

ニッケル—磷合金被覆鋼

3枚のニッケル—磷合金被覆鋼板を66°Cの蒸留水中にその長さの約 $\frac{5}{8}$ を浸漬し、電解作用をさけるため電氣的に絶縁した。試験板のうち2枚は3milの厚みに、また他の1枚は1milの厚みに被覆した。1ヵ月浸漬後に各試験板には小さな点錆と錆コブとを生じた。

厚い電気メッキニッケル

予備的な試験によると厚い電気メッキニッケル被覆は鋼の防食被覆として有望であることがわかった。8milの厚みの電気メッキニッケルで被覆した鋼板を酸素で飽和した54°Cの蒸留水中に6ヵ月間浸漬した。試料は塗膜を通してごく小さな錆も出なかったことからみると完全に孔がないものと考えられた。このような被覆はタンクを組立てる前にメッキされ、被覆面の溶接にはニッケル棒を用い、その下側は炭素鋼で溶接することによって連続的なニッケル被覆をうるることのできるのがわかった。この被覆の価格は1ft²当り約1.50ドル位といわれ、廉価ではない。

アルミニウムメタリコン被覆

1947年に34,500ガロンの2個の蒸留水貯蔵タンクにサンドブラストおよび金属Alの吹付を施し、その平均厚みは6mil、最少厚みを4.5milとした。5年間以上使用して1953年に検査してみると二つのタンク共に浸水部の被覆はだめになっていたが、2重に被覆された部分は膜が明らかに厚かったために変化しなかった。これらのタンクの水温は60ないし82°Cであった。

タンクは検査後にサンドブラストおよび金属Alの吹付をし、その平均厚さ8mil、最大厚さ12milとなるようにして、2種の金属の熱膨脹係数の差によって起る不都合をさけるようにした。

2年間使用した後でタンクの内面を検査した。検査によって次のことがわかった。すなわち一方のタンク(タンクA)では、

- 1) 一つのタンクの浸水面積の約80%は良い状態であった。磁気的厚み計での測定によると良好な部分の厚みは 12~22mil であった。
- 2) 側壁浸水部の約15%にはふくれの起っている大きな斑点が散在していた。これらのふくれのいくつかは直径が3inもあり、ふくれの中心では壁から $\frac{1}{4}$ in もち上っていた。それらは内部が空のようにみえたが、下部の鋼の状態をみるためにその一つを破ることは得策でないと考えられた。
- 3) 側壁の約5%にあたる6個所に欠陥が生じていた。これらの部分では、壁は厚さ $\frac{1}{4}$ in に達する大量の赤錆でおおわれていた。錆のなかには無数の Al 微片がみられた。これらの部分の2個所での測定によると、被覆の厚さは 1~1.5mil であった。

被覆を施している間、タンクAでは湿気がきわめて多く、湿度を減らすために塩化カルシウムを持込んだほどであった。湿度が高いためにサンドブラストした鋼にはすぐに錆が生じ、施した被覆の密着性を著しく減じたであろう。ふくれを生じた部分ではタンク内で起る温度変化に対して被覆が厚すぎたということもありうる。

金属 Al 吹付被覆を再施工した他方のタンク(タンクB)ではずっと良い状態であるように見受けられた。これでは全浸水面積の $\frac{1}{2}$ %以下と見られる数個所で、金属 Al 被覆の小孔を通して鋼の腐食の起っているのが散見された。錆の小さな堆積が無数にできていたがそれはぬれた布で洗い去ることができた。きれいにした後でこれらの部分の被覆の厚みを測ると、4~8mil であったが、表面は多孔質で、小さな針孔があり、そこから水化酸化 Al の厚い膜で包まれた金属 Al の微片をナイフではじり出すことができた。タンクの側壁には数個の空なふくれが点在していた。表面の大部分は良い状態であったのであるが、一様にくもった灰色で被覆の厚みは 8~12mil であった。

現場での経験と実験室試験で補足した結果とによって、Al 吹付被覆は高温の蒸留水を扱う鋼に用いるに適した表面処理の一つであると考えられる。サンドブラストした表面に炭素鋼フラッシングを施すような最近の進歩によって、Al 吹付の鋼への密着性は大いに改善された。しかし Al 吹付被覆は高価である。サンドブラスト、炭素鋼フラッシング、および 12mil の Al 吹付をする価格はタンクを Al 製のものと取替える費用の約40%にあたる。このように施工に費用がかかることと被覆の寿命が約8~10年に過ぎないこととのために、この被覆の防食性のすぐれていることは相殺されるのである。

アルミニウム製貯蔵タンク

水貯蔵用 Al 製タンクはすぐれた耐食性と経済的な実用性との二つの利点を兼ね備えていると考えられる。この二つの長所のために脱塩水貯蔵施設の新しい要求に応ずるために Al 製タンクがつくられる傾向にある。

高純度水貯蔵の問題の有望な解決に至る道は明らかとなつてはいるが、さらに研究を要する点も二、三ある。タンクは初めの pH が 9.0~9.5 で水酸化ナトリウムの濃度が 0.5~1.5ppm の水で満されるのであるが、これは Al のひどい腐食の可能性をます。またタンクから溶出する Al の量を決定することも重要である。高圧ボイラー水には Al はきわめて望ましくない成分である。シリカが高濃度に存すると Al はシリカと結合し、特に硬くて除去困難なスケールをボイラー管に生ずる。

このような問題を惹起するかもしれない二つの点の程度を知るために、3003Al (99.8%Al, 1.2%Mn) で作った55ガロンの二つのドラムを目的のタンクにまねて用いた。ドラムを製造所から受取ってから、次のような3段階で適当な状態とした。

- 1) 24hr 水道水を入れた。
- 2) 排水、水洗次いでまた水道水を入れて再び 24hr おいた。
- 3) 排水、水洗次いで蒸留水で再び一杯としてまた24 hr おいた。

この処理をした後で、一つのドラムには貯水槽の水(一部は蒸留し、一部は脱塩したもので、はじめの pH は 9.0 であった)を入れ、他のドラムは直接に脱塩装置からの水ではじめの pH が 9.5 のものを入れた。ドラムには一杯に水を入れて密閉した。

18ヵ月後に両者の水の中の Al の量を求めた。その値は低くて、各ドラムの水とも 0.03ppm にすぎなかった。貯蔵水を入れたドラムを切断してみたところ良い状態にあることがわかった。すなわち腐食が起っていないくて、泥状物や腐食生成物が生じていなかった。ドラムの内面は水化酸化 Al の黄白色の密着性の良い被膜におおわれてしまっていた。

この結果がわかると、必然的な段階は現寸大のタンクをつくることになる。適当な付け値を受けたので44,000ガロンの四つのタンクを 3003Al 合金で製作することの契約をした。

使用期日が近づくにつれて日取が緊迫してきて、実験のときのドラムに用いた整調処理の一部または全部を省略する可能性の問題がおきた。前述の処理に対する疑問が起ってきたがこれはそれが完全に試験的なものでそれを支持する合理的な科学的理由が求められていないように思われるとの理由による。もちろん最も必要なのはタンク表面に連続的な水化酸化 Al 被覆をつくることであ

る。整調方法について研究する時間の余裕がいくらかあったので、3003合金の板を手に入れて、実験室の室温で水道水、蒸留水および脱塩水などに浸漬した。保護作用をする酸化物の成長は抵抗測定によって追跡した。

第1表 3種の水の中での酸化被膜の抵抗

	酸化膜の抵抗 (Ω)		
	水道水	蒸留水	脱塩水
浸漬前	0.175	0.175	0.175
1日後	0.20	0.19	0.20
1週間後	0.21	300,000	260,000
3週間後	0.20	750,300	1メガオーム以上
1月後	0.28	無限大	無限大

第1表に示した測定値によれば、蒸留水または脱塩水中の3003合金は1～3週間で高電気抵抗の被膜が生成することがわかる。タンクを空にし、水洗した水を入れることなどは不必要と考えられる。またこの試験によるとミシガン湖の水道水は整調剤としては良くないことがわかる。Alの表面がいくらか侵されることは高抵抗被膜の早期形成と相伴っているように見える。またその後の試験によると混合床脱塩装置から得られたような極度に純粋な脱塩水は1ppmのアンモニアを含む水と比べて被膜形成が遅いことがわかった。4ppmのモルホリンは1ppmのアンモニアよりも効力が少ない。

1955年の8月に3003Al合金製の44,000ガロンの4個のタンクが脱塩水の貯蔵用として使われはじめた。タンクの状態を整えるためにはそれに水を満し、できるだけ完全に満したままにしておくこととした。Alの溶出を求めるために、一つのタンクに水を満して2週間別にしておいた。その後で水中のAl含量は0.04ppmであった。

3月使用した後で、一つのタンクの内面を調査した。それにより次のことがわかった。

1) 表面はきわめて良い状態であった。水線においても変色はなかったしまた表面に散在した不純物または小さな鉄の切片のようなものが加工中に表面に擦り込まれたものの錆びたためにほんの少部分に変化があっただけであった。溢流管の主として床に近い部分にせまい食孔がいくつかあった。溢流管の金属と床部とは共に3003合金ではあったが組織と仕上がりが違っていたようであった。

2) 建設中におきた機械的損傷箇所もいくつかあった。それらは締付具の痕や仮溶接部などのようであった。このような欠陥部は腐食され易いのであるが、い

れも腐食作用を起した徴候はなかった。

3) 溶接接手の一部(約20%)は暗灰色となり、わずかな点食を生じていた。その他の溶接接手は淡灰色で良好な状態であった。溶接部をたがねで削った試料をスペクトル分析すると、淡灰色の溶接接手は当然考えられるように1001Alであったが、暗灰色の点食を生じた溶接部は4043Si-Al合金であった。

これらのタンクを1年間使用した後でまた検査した。タンクの表面は依然として良好な状態で、溶接接手もさらに腐食の進行した様子はなかった。

このタンクの使用場所では補給水が復水器の加熱部に流入するときに脱気を促進するために水温を50°Cまたはそれ以上にする習わしであったので蒸気加熱コイルがタンクに備えてあった。各タンクのコイルは4inのAl管(3003合金)の輪よりなり、壁から約18in、底面から約2ft離してある。この環状の管は垂直の立ち上りによって中央部に蒸気供給管が連結され、1inAl管の脚をそれとタンク底とに仮溶接することにより支えられていた。4inの環状管には $\frac{1}{2}$ inの孔があいていて、それによって低圧の水蒸気が脱塩水中に直接に吹込まれる。

No. 4タンクで明らかに蒸気槌作用が起って蒸気加熱管と立ち上りの連結部品などが破壊して数個の細片になった。検査してみると環の蒸気側(内面)で明らかに蒸気泡の潰れたことによるキャビテーションのためのひどい点食があった。管は薄くなりふくれていた。このような損傷はその他の三つのタンクには見られなかったが、排水してみれば蒸気吹込管系がキャビテーションによって損じていることがわかんと考えられる。

これらのタンクに吹込まれる蒸気はモルホリンで処理されてpHは9となっているので、pHがこのように高いことがAlに害を及ぼしたかもしれないとも考えられる。そこで温度を50°Cにするために蒸気吹込をやった10日間と吹込をしない10日間について毎日pHを調べたが、pHは6.9～7.1でそれらの間に差はなかった。明らかに蒸気と共に吹込まれるモルホリンの量は不明である。

現在のところこれらのタンクの性能は満足すべきものである。これらのタンクの一つを排水してから後で中に入って、鋼製タンクのときにはいつも1～2inの酸化鉄があるのが普通であるのに比べて綺麗なのを見ることは気持のよいことである。ボイラー系に移送される鉄錆の量が減ることはそれ自体で有益なことである。別な付加的利益としてはAlタンクは外面を定期的に塗装する必要のないことである。