文 献

- 1) E. Mohsen: NACE Corrosion/78, Paper No. 132 (1978).
- 2) W. E. Berry, E. L. White & W. K. Boyd: API Proceedings Refining Department, No. 45-76 (1976).
- 3) E. L. Cole: NACE Corrosion/78, Paper No. 120 (1978).
- 4) D. R. Fincher, J. W. Ward & M. R. Chance: Pipe Line Industry, 48, No. 6, 67 (1978).

5.3 開放循環冷却系

山 本 大 輔*

*栗田工業株式会社総合研究所

5.3 A Review of Applications of Monitoring of Corrosion of Steels to Cooling Water Systems

Daisuke Yamamoto*

*KURITA Water Industries Co., Ltd. Central Laboratories

Applications of electrochemical methods for measuring of corrosion rates to the corrosion of mild steel and stainless steel in cooling water systems were reviewed. Some remarks in the use of the electrochemical methods were pointed out.

For cooling water with chromate inhibitors or nonchromate inhibitors, estimated corrosion rates of mild steel were in a good agreement with measured rates from weight loss. Electrochemical methods allow emergency control action to be taken speedily, for the methods can give instantaneous corrosion rates of steel specimens and monitor change in the corrosion rates. Corrosion probes have to be placed in the most corrosive parts in the systems.

Besides corrosion rate measurements, control of cycles of concentration by additional measurements of conductivity of cooling water is required for operations under better corrosion protection.

5.3.1 ま え が き

冷却水を対象に腐食速度を電気化学的に測定した報告例は比較的多いが、その多くは実験室的に、あるいはモデル熱交換器でインヒビターの選定試験に利用したものである^{1,2)}。また電気化学的手法によらずモニタリング用の熱交換器で冷却系の処理状況を論じたものもあるが³⁾、これらは本特集の主題である電気的計測モニタリングから離れるので割愛し、直線分極抵抗法および電気抵抗法によるいくつかの適用例について紹介する。

5.3.2 地熱発電冷却水

Hanck ら⁴⁾は地熱発電冷却プラントにおいて、水中の H_2S を減少させるために $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加することの可否についてモニタリングによる検討を実施した。すなわち図 5.3.1 に示すように凝縮水系に直線分極抵抗および電気抵抗測定用のプローブと試験片を設置して比較検討している。その結果のうち直線分極抵抗法および電気抵抗

法の測定結果を比較対照できるように整理すると表 5.3.1 のようになる。これから明らかのように、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の添加は腐食を加速することがわかる。また高温凝縮水 ($48\sim 52^\circ\text{C}$) に浸漬したステンレス鋼の腐食速度は低温凝縮水 ($24\sim 30^\circ\text{C}$) に浸漬したものよりも高く、また流速の増加がステンレス鋼の腐食速度を増大させることを直線分極抵抗法によって確認している。そしてモニタリングの手法によって得られた結果は、実際の系の状態と良く一致し、十分満足し得るものであると結論している。

5.3.3 一般冷却水

Carter ら⁵⁾は種々の冷却水系に直線分極抵抗測定用のプローブと重量測定用の試験片を取りつけ、インヒビターの効果を調べると共に、両測定法で得られた腐食速度の比較を行い、表 5.3.2 のように要約している。

この結果からメーターの読みと、試験片の重量減少から求めた腐食速度は良く一致し、また水質の急激な変化などが原因で腐食速度が変動した場合にも迅速な対応が可能であることを確認している。すなわち No. 8 冷却

* 〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1723 (1723, Buk-kocho, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan)

図 5.3.1 実験装置の概要

- ①: 温凝縮系試験容器 (電気化学計測, 電気抵抗法電極)
 ②: 温凝縮系の試験チューブおよび試験片
 ③: 冷凝縮系試験容器 (電気化学計測, 電気抵抗法電極)
 ④: 冷凝縮系の試験チューブおよび試験片

表 5.3.1 鉄添加の場合のユニット 1, ユニット 2 における腐食速度 (mpy)

(J. A. Hanck et al. による)

試 験 片	凝縮水	直 線 分 極 抵 抗 法						電 氣 抵 抗 法
		ユ ニ ャ ッ ト 1			ユ ニ ャ ッ ト 2			流 速 1 ~ 8 ft/s
		凝 縮 水 流 速 (ft/sec.)						
		1	8	8	1	8	8	ユ ニ ャ ッ ト 1 ユ ニ ャ ッ ト 2
		鉄 触 媒 添 加						
		な し	な し	あ り	な し	な し	あ り	
AISI 304	高 温	0.1 ~ 0.3	0.2 ~ 0.5	0.4 ~ 2.0	0.04 ~ 0.1	0.2 ~ 0.5	1 ~ 11	0.5 ~ 2.5
AISI 316	高 温	0.1 ~ 0.3	0.1 ~ 0.3	0.3 ~ 1.2	0.1 ~ 0.2	0.2 ~ 0.8	1 ~ 12	0.4 ~ 2.5
AA 6061	高 温	0.05 ~ 0.2	0.1 ~ 0.5	0.05 ~ 0.1	0.04 ~ 0.1	0.1 ~ 0.8	0.4 ~ 2	0.1 ~ 0.6
AA 3003	高 温	0.05 ~ 0.2	0.1 ~ 0.4	0.1 ~ 0.6	0.04 ~ 0.08	0.2 ~ 0.6	0.2 ~ 0.8	0.1 ~ 0.4
AISI 316	低 温	0.02 ~ 0.06	0.02 ~ 0.04	0.04 ~ 0.1	0.02 ~ 0.06	0.05 ~ 0.08	0.05 ~ 0.2	< 0.1

系において非クロム酸系インヒビターを適用し, pH を 7.5~8.5 に制御する計画で酸注入を行ったが, 酸の過剰注入により pH が 4 にまで低下した一時期があり, 図 5.3.2 に示すようにメーターの読みから腐食速度が 62 mpy (原報本文中に 42 mpy とあるは誤植か?—筆者注—) にも達し, 速かな中和処置で数時間のうちに定常の腐食速度に復し得たと報告している。

Hill⁶⁾ も実際の冷却系でインヒビターの評価と選定を行うことを目的として試験を行っている。Hill の結果のうち, 直線分極抵抗法と試験片の重量減少から求めた対応ある腐食速度の値を筆者が整理して表 5.3.3 に示した。この結果から分るように, 両法で得られた値は, 多少の差異は見られるが, 現場において十分実用し得ることを

図 5.3.2 腐食速度に及ぼす酸混入の影響

表 5.3.2 一般の腐食速度計を用いて工業用冷却水系で得られた結果の要約

No.	プ ラ ント	処 理 方 式	処 理 基 準	腐 食 速 度 (mpy)		期 間 (月)
				試 験 片	メーターの読み	
1	グリコールプラント	クロム酸塩系	CrO ₄ 8～12ppm Ca 600ppm, max	2.0～6.0	1.0～9.0	12
2	石油精製プラント	クロム酸塩系	pH 8.5 max CrO ₄ 10～15ppm Ca 600ppm, max	1.0～9.0	2.0～15.0	8
3	石油精製プラント	クロム酸塩系	CrO ₄ 10～15ppm pH 7.5～8.0	1.0～3.0	1.0～3.0	9
4	空 調	クロム酸塩系 No. 1	CrO ₄ 80～120ppm pH 6.5～7.5	1.0～2.0	1.0～4.0	8
		クロム酸塩系 No. 2	CrO ₄ 5～10ppm pH 8.0～8.5	2.5～8.0	1.0～6.0	1.5
		クロム酸塩系 No. 3	CrO ₄ 45～50ppm pH 6.5～7.5	0.5～1.0	1.0～2.0	7
5	ガスクーラー	非クロム酸塩系	全PO ₄ 8～10ppm Mアルカリ度 30～50ppm	0.5～2.0	1.0～2.0	4
6	冷間引き抜き	非クロム酸塩系	オルト PO ₄ 2～4ppm pH 7.5～8.0 Ca 300 max	5.5～8.0	4.0～11.0	3
7	エンジンテストサンド	非クロム酸塩系	全PO ₄ 6～10ppm pH 6.5～7.5 軟 水 給 水	6.0～7.0	5.0～10.0	6
8	炉 冷 却	非クロム酸塩系	全PO ₄ 4～6ppm pH 7.5～8.5 Ca 400ppm, max	6.0～10.0	4.0～9.0	4

表 5.3.3 実装置での腐食速度の比較
(J.C. Hill による)

インヒビター	腐 食 速 度 (mpy)	
	試 験 片	直線分極法
クロム酸塩系	1.4	1.3
低クロム酸塩系	3.0	3.3
"	3.0	2.9
"	10	12.1
非クロム酸塩系	10	11.4
"	4.5	3.6
"	5.8	8.8
"	6.7	5.4
"	10	11.7
"	6.5	5.5
"	7.2	2.9
"	5.8	3.1
"	5.5	2.7
"	6.7	5.8

示唆している。また Hill は同様に2種類の市販腐食計を比較して、両者にほとんど差異のないことを確認して

いる。

5.3.4 モニタリングの留意点

モニタリングのプローブを取りつける場所は、その系の腐食を代表するような場所であればならない。Paul⁷⁾ は冷却系において腐食のもっとも激しい場所、すなわち水温の高い冷却水の戻りの配管に設置することを提唱している。またプローブの交換や流速を変化させて試験するために配管からバイパスさせるなどの工夫が必要である。

電気化学的計測に加えて、表面状態を観察するために試験片を同時に浸漬することが好ましい。また測定機器の定期的な点検と補正を行うことは、測定値の信頼性を高めるのに必要な事項である。

冷却塔における温度の降下 (ΔT) が変化すると、循環水の濃縮倍数は変動する。冷却系を上手に管理する上で、濃縮倍数を一定に保つためには、 ΔT の変動に応じてブローダウン量を変化させ、またそれに応じたインヒビターの注入量を制御することが重要である。導電率計

や腐食計と連動させたブローダウンやインヒビター注入量の管理は、用水、薬品の適正な使用につながるため、維持管理のためのオーバーオールのコストを低減させる効果がある。

(昭和 53 年 10 月 31 日受理)

文 献

- 1) T. C. Breske: *Mater. Perform.*, **16**, No. 2, 17 (1977).

- 2) J. M. Donohue, E. W. James: *Mater. Perform.*, **16**, No. 12, 34 (1977).
- 3) A. S. Krisher: *Mater. Perform.*, **14**, No. 8, 73 (1965).
- 4) J. A. Hanck, G. Nekoksa: *Mater. Perform.*, **15**, No. 7, 33 (1976).
- 5) D. A. Carter, A. Weisstuch, W. H. Maguire: *Mater. Perform.*, **13**, No. 8, 16 (1974).
- 6) J. C. Hill: NACE, Corrosion/73 で発表.
- 7) R. Paul, W. L. Shirley: *Mater. Perform.*, **8**, No. 1, 25 (1969).

5.4 化 学 プ ラ ン ト, そ の 他

斎 藤 浩*

*綜研化学株式会社エンジニアリング事業部

5.4 Application of Corrosion Monitoring Devices to Chemical Plants and Other Field

Hiroshi Saito*

*SOKEN Chemical Engineering Co. Ltd., Engineering Division

This paper deals with some topical examples of application of corrosion monitoring by electrochemical means to chemical plants, cooling water systems of a nuclear reactor and atmospheric corrosion fields. The corrosion monitoring with the linear polarization resistance method has an advantage in instantaneous measuring of corrosion rates of metals over conventional weight loss measurements. However, this method always requires the correlation between the corrosion rates calculated from the weight losses of immersed test specimens and those obtained from the readings of a corrosion meter.

Deviations from the correlation are sometimes found for corrosion occurred in slurry scrubbers equipped in desulfurization plants and for corrosion in plants with processes operated at high pressures and high temperatures. The deviations can often be interpreted in terms of deposits, scales and accumulation of corrosion products formed on the surfaces of monitoring probes.

Potential measurements are also useful for a better understanding of specific corrosion phenomena in a cooling water system of a nuclear reactor. The electrodes of stainless steel and platinum used as the corrosion monitoring can detect a large drop in corrosion potential due to the increase in temperature of the water and change in water chemistry.

The application of monitoring techniques developed recently to practical fields is also described.

5.4.1 ま え が き

本稿では、電気化学的手法を用いた腐食モニタリング装置を化学プラント、原子炉および大気腐食環境に適用した代表的な例を紹介する。腐食モニタリング装置として多く用いられている直線分極抵抗法は、測定系を乱す

ことなく、瞬時に腐食速度を求めることができるという長所を有する。しかし、実プラントへの適用においては、測定器の腐食速度と実装置に浸漬した試片のそれとの間に大きな差異がしばしば生じる。

ここでは実プラントへ直線分極抵抗法を適用した時の問題点を指摘するとともに、最近開発された新しい方法による腐食モニタリング装置についても言及する。

* 〒171 東京都豊島区高田 3-29-5 (3-29-5, Takada, Toshima-ku, Tokyo 171, Japan)