環境の制御による防食

高崎 新一*, 山本 大輔**

* 栗田工業株式会社総合研究所

** 栗田エンジニアリング株式会社

Corrosion Prevention by Environment Control

Shin-ichi Takasaki* and Daisuke Yamamoto**

* Kurita Central Laboratories, Kurita Water Industries Ltd.

** Kurita Engineering Co.

The practical treatments of environment conditioning and inhibitors for corrosion controlling are described. It is in principle possible to prevent corrosion by the removal of corrosive agents or by the addition of inhibitive agents. Desiccants are used to reduce relative humidity which is the most important factor of corrosion in gas phase. In aqueous systems the environments can be made less aggressive by removal of dissolved oxygen, adjustment of pH, or deionization. Inhibitors are classified as volatile, water soluble, or oil soluble. Environment controls to reduce corrosion in boiler water systems, cooling water systems, and petroleum refining processes are also given.

Key words: environment conditioning, inhibitor, boiler, cooling water, refinery

1. はじめに

金属の腐食はそれを取り囲む環境により決定される。したがって、金属材料の耐食性は使用環境により異なり、ある環境で最も耐食性に優れた金属材料が他の環境でも一番良いとは限らない。これは、金属固有の値と考えられている比熱や弾性係数、引張強さ、硬さなどの物理的もしくは機械的性質とは著しく異なる特徴である。

腐食現象が環境に依存することから、環境を変化させることにより、腐食をコントロールすることが可能となる。環境中に含まれる腐食性因子を取り除いたり、腐食抑制因子を加えることにより、腐食を抑制することができる。ここでは、著者らが関係している水処理を中心として、環境の制御による防食法である「環境処理」と「インヒビター処理」について紹介する。

2. 防食技術としての環境の制御

2.1 われわれを取りまく環境と金属

環境の制御を取り扱う前に、まず、われわれを取りまく自然環境について考えてみよう。

われわれは酸化性雰囲気である空気により取り囲まれている。空気は体積比で約 80% の窒素と約 20% の酸素からなり、そのほかに二酸化炭素や水蒸気を含んでいる。空気が酸化性であることにより、地表付近の物質の酸化状態や生物の生態は規定されている。例えば、図 1 に示すように、地表に比べて還元性雰囲気である地中深くでは地下水に H_2S や Fe^{2+} イオンが大量に含まれていることがある。一方地表水中ではイオウは SO_4^{2-} として存在する。また、 Fe^{2+} イオンは Fe^{3+} イオンに酸化され、水酸化物として沈殿する。

金属は一般に、酸化物や硫化物、炭酸塩など酸化状態の高い状態で安定に存在している鉱石にエネルギーを加えて人工的に還元したものである。腐食はエネルギーの低いより安定な状態に戻ろうとする変化であり、自然環境下では必然的に起こりうる現象である。従って、腐食反応を抑制するには、金属の置かれている環境をより

* 〒243-01 厚木市森の里若宮 7-1 (7-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi, 243-01 Japan)

** 〒160 東京都新宿区西新宿 3-4-7 (3-4-7, Nishi-shinjuku, Shinjuku, Tokyo, 160 Japan)

図 1 地表付近の物質の酸化状態

表 1 防食法の分類

1) 材料の検討	①適性材料の選択
	②適性施工：熱処理による歪みの除去、異種金属腐食の防止
2) 表面処理	①金属被覆：メッキ、溶射法、クラッド
	②非金属被覆：ライニング、化成処理、セラミック
	③塗 装
3) 環境の制御	①環境処理（腐食性物質の除去・中和）
	②腐食抑制剤（インヒビター）
4) 電気防食	①カソード防食：流電陽極法、外部電源法
	②アノード防食

図 2 防食法の適用対象による分類

安定なエネルギー状態に近づけ、反応の駆動力を低減させるか、エネルギー障壁を大きくして反応速度を低減させる必要がある。

2.2 防食法の分類

腐食を防止するために、種々の試みが行われ、防食技術として確立されてきた。一般に行われている防食法を表 1 に示す¹⁾。また、それらの方法が金属と環境のどこに適用されるかを図 2 に示す。防食法としては、まず、金属自体を対象にして、使用環境に適した耐食材料の選定と施工がある。電気防食では金属自体を腐食しにくい電位領域に移行させる。表面処理では金属と環境とのか

かわりを断ち切るために金属表面を加工する。一方、環境の制御では環境側に働きかけて腐食を抑制する。

2.3 環境の制御とその特徴

金属を取り囲む環境を制御して腐食を抑制するには、腐食性物質を除去するか、腐食抑制物質を添加すればよい。腐食環境に働きかけて腐食を抑制する方法を総称して環境処理というが、狭義には腐食性物質の除去をさしている。ここでは狭義の意味で環境処理を用い、インヒビター処理を含めた広義の環境処理を環境の制御と呼ぶことにする²⁾。

防食法には、それぞれに特徴があり、万能な方法はない。環境の制御は付帯設備を付け加えたり、薬剤を添加して防食するので、手軽な方法である。しかし、使用条件の変化や薬剤添加の影響が問題となる系には適用の制限をうけることもある。

環境中にある腐食性物質を除去するには、機械的な方法と薬剤による方法がある。機械的な方法は、普通、インシタルコストは高くなるが、ランニングコストは低く、二次的障害も発生しにくい。薬剤処理では、日常的なメンテナンスにおいてやや煩雑な面はあるが、一般にトータルコストは低く、小ささまざまな規模の装置への適用が可能である。

3. 環境の制御各論

3.1 環境処理

3.1.1 除湿法

金属が空気と接触する場合には、湿度が最も重要な腐食因子である。図 3 は腐食により離脱した鉄の量と相対湿度の関係を示しており³⁾、相対湿度が 60% 以上になると鉄の腐食が急激に加速される。相対湿度を 60% 以下に保てば、腐食性物質である SO_2 が存在しても、鉄、銅、亜鉛などの腐食速度はきわめて小さくなる⁴⁾。

除湿法には、(1) 空気を露点温度以下に冷却して水分を凝縮し、除去する方法、(2) 液体吸湿剤である塩化リチウム水溶液やエチレングリコール溶液などを用いる吸収法、(3) 固体吸湿剤であるシリカゲルや活性アルミナ、合成ゼオライトなどを用いる吸着法などがある。

3.1.2 脱酸素法

中性溶液中では、ほとんどの場合、溶存する酸素を除去すれば、腐食を防止することができる。溶存酸素を除去する方法は、溶存ガスを物理的に分離し、除去する脱気法と薬剤を添加して酸素を化学的に還元する脱酸素法に大別される。脱気装置には加熱式脱気器と真空式脱気器がある。加熱式脱気器では溶存酸素は 7 ppb 程度、真空式脱気器では 100～300 ppb 程度まで脱気できる。また、最近では触媒樹脂を用いた脱酸素法が注目されている。原水に注入した水素ガスは触媒樹脂塔内で溶存酸素

3.2.3 油溶性インヒビター

油にも少量の水や酸素が溶けるので、油におおわれた金属も腐食する。そのような腐食を抑制するために油に溶けるインヒビターが使用されている。油溶性インヒビターは潤滑油やグリースなどに添加して、さび止め油（防錆油）として用いられる場合と石油精製プロセスなどの油環境に連続的に添加してプラントの防食に用いられる場合がある。インヒビターとしては、カルボン酸とその金属塩、スルホン酸塩、エステル類、アミン類などがある。

4. 環境の制御の実例

環境の制御が行われている主要分野を表2に示す。そのうち、ボイラと冷却水、石油精製プロセスでの実施例を次に述べる。

4.1 ボイラ

4.1.1 ボイラの特徴

ボイラは水を加熱して、蒸気または温水をつくる装置であり、使用目的に応じてさまざまな規模や型式のものが用いられている。ボイラに生じる障害にはスケール、腐食、キャリーオーバーなどがあり、ボイラの圧力が高くなる程、熱負荷が大きくなるので、厳しい環境になる。これらの障害を防止し、ボイラを安全に、効率よく運転す

表 2 各種用途における環境の制御

用 途	環 境 の 制 御	
	環境処理	代表的インヒビター
給水・給湯	—	重合りん酸塩、けい酸塩
冷却水（一過式）	—	重合りん酸塩、けい酸塩、第一鉄塩（海水）
（開放循環式）	pH調整 口過、脱塩	重合りん酸塩、亜鉛塩、クロム酸塩 ホスホン酸、ポリマー、 その他有機物
（密閉循環式）	脱塩 pH緩衝剤 アルカリ剤	ベンゾトリアゾール系（銅） 亜硝酸塩、クロム酸塩 けい酸塩、モリブデン酸塩 安息香酸、トリエタノール アミン、その他有機物 ベンゾトリアゾール系（銅）
ボイラ（缶水）	脱気器 脱塩、軟化 脱酸素剤 アルカリ剤	りん酸塩、オキシカルボン酸
（蒸気・復水）	揮発性アミン	皮膜性アミン
石油精製	脱塩器 脱塩剤 中和性アミン	油溶性アミン 水溶性アミン
化学洗浄	還元剤 Cuイオン封鎖剤	S, N 含有有機物
機械、部品類 の保管	除湿器 除湿剤 窒素ガス置換 脱酸素剤	気化性インヒビター (ジシクロヘキシルアンモニウム 亜硝酸塩) ベンゾトリアゾール系 防錆油

るためには、それぞれのボイラに適した水処理を実施する必要がある。

4.1.2 ボイラの水処理

工業用水を原水としてボイラ用水に用いるために、一般には、図5に示すような一連の処理が行われている⁷⁾。ボイラの水処理は装置による処理と薬品による処理に分けられる。

装置による処理のうち、原水・給水处理には凝集・沈殿、汙過、イオン交換、脱気などがあり、原水水質や処理目的に応じて種々組み合わせで用いられている。復水处理には汙過処理と脱塩処理がある。

ボイラ処理薬品には清缶剤やスラッジ分散剤、脱酸素剤、インヒビターなどがあり、ボイラ本体だけでなく、給水系統や蒸気・復水系統など、ボイラの全系統に対して使用されている。清缶剤はボイラ本体におけるスケールの付着防止と防食を目的としており、りん酸塩やポリマー、キレート剤が用いられている。給水からボイラに持ち込まれた硬度成分とシリカはスラッジ（汚泥状の不溶性沈殿物）として伝熱面や底部に堆積する。スラッジ分散剤として、古くはタンニンやリグニン、デンプンなどが用いられていたが、現在では合成高分子化合物が用いられている。脱酸素剤としては、ヒドラジン系薬剤や亜硫酸塩系薬剤が用いられている。蒸気・復水系統における腐食の主因子は二酸化炭素であり、凝縮水に二酸化炭素が溶け込むことにより、pH が低下し、鋼材や銅材が腐食する。このpH低下による腐食を防止するために、アンモニアが使用されることがあるが、一般には揮発性アミンと皮膜性アミンが使用されている。揮発性アミンは蒸気と共に揮発し、凝縮部で復水へ移行してpH低下を防ぐ。皮膜性アミンは金属表面に吸着して、撥水性の皮膜を形成して腐食を抑制する。皮膜が十分に形成されれば、それを保持するのに必要なアミン量は少量でよい。揮発性アミンには、シクロヘキシルアミンやモルホリンなどがあり、皮膜性アミンには、炭素数が10~22のアルキルアミンが用いられている。

一方、純水中では、鉄は溶存酸素により容易に不動態化され、腐食速度が低下するので⁸⁾、純水給水している火力発電ボイラ^{9),10)}やBWR原子力発電プラントの復

図 5 ボイラ水処理の工程

図6 冷却水系の形式

水給水ライン¹¹⁾では、微量酸素の注入により、腐食を防止する方法が実用されている。

4.2 冷却水

4.2.1 冷却水とは

工業製品を直接的あるいは間接的に冷却する目的で用いられる水を冷却水という。製品が固体の場合には直接、冷却水を散水して冷却し、気体や液体の場合には熱交換器を用いて間接的に冷却することが多い。冷却水系の形式を図6に示す。冷却水系には、一過式と開放循環式、密閉循環式がある。

4.2.2 一過式冷却水系の処理

一過式冷却水系では熱交換により温度の上昇した冷却水がそのまま放流される。多量の水を必要とするため、淡水を用いたシステムは少なくなっている。火力発電所や原子力発電所の復水器の冷却には多量の冷却水を必要とするので、コストの安い海水を一過式で用いることが多い。海水を冷却水として使用する場合には、海水による腐食と海洋生物の付着による汚れや二次的腐食が問題となる¹²⁾。復水器の伝熱管には銅合金が多く使用されており、その防食には鉄イオンの注入が行われている¹³⁾。鉄イオン注入法としては硫酸第一鉄を添加する方法と金属鉄を電気的に溶出させる方法¹⁴⁾がある。海洋生物の付着を防止するために、塩素処理や防貝剤の添加が行われている。

4.2.3 開放循環式冷却水系の処理

開放循環式冷却水系には空調用の小型のものから重化学工業における大型のものまで、大小さまざまなものがある。しかし、機器の基本構成は規模によらずほぼ同じであり、図7に示すように、冷却塔と熱交換器、循環ポンプから成り立っている¹⁵⁾。冷却水は冷却塔で一部が蒸発し、その蒸発潜熱により、残りが冷却されて循環使用される。循環水の一部は飛散水やブロー水として系外へ排出され、蒸発水量と飛散水量、ブロー水量の合計した水量が補給水として補給される。したがって、系内の水量は一定に保たれて、冷却水は蒸発により濃縮されると共に、徐々に更新されることになる。

工業用水を冷却水としてそのまま用いると、腐食やスケール、微生物ファウリング、スラッジ堆積などの障害

図7 開放循環式冷却水系 (文献15)より転載)

が発生する。これらの障害を防止するために、インヒビターやスケール防止剤、スライムコントロール剤などの薬剤の添加や補給水、循環水の汜過などの処理が行われている。

循環水は冷却塔で空気と激しく接触するので、循環水中の溶存酸素濃度はほぼ飽和状態となり、腐食は継続して進行することになる。この腐食を防止するために、クロム酸塩が使用されていたが、現在では、主としてリン酸塩やホスホン酸塩が用いられている。リンの排出量を下げするために、亜鉛塩を併用したり、濃縮倍数を上げる工夫が行われている。

スケールとは水中に溶解している溶存塩類が濃縮や化学変化によって析出し、表面に固着したものであり、伝熱面に付着した場合には熱効率を低下させる。微生物ファウリングは増殖した微生物と土砂やほこりなどの混合物が付着することによって発生する障害であり、熱効率の低下や圧力損失の増加を引き起こす。これらの付着物はインヒビターの作用の妨げとなるので、付着物下で二次的な腐食も発生する。従って、防食面からもスケール防止やスライムコントロールが必要となる。

4.2.4 密閉循環式冷却水系の処理

密閉循環式冷却水系では熱交換により温度の上昇した冷却水は二次的冷却器で再冷却されて循環使用される。系外へ排出される冷却水の量はほとんどなく、蒸発などによる濃縮も起こらない。密閉循環式冷却水系にはエンジン、軸受けなどの機器の冷却水系や冷凍機、製氷機のブライン系、ビルの冷温水系などがある。

エンジン用冷却水系では、鋳鉄や銅、銅合金、アルミニウムとその合金、はんだなど多くの材質が使用されている。したがって、亜硝酸塩やケイ酸塩、ホウ酸塩、安息香酸、トリエタノールアミン、ペンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールなど多くのインヒビターを混合して使用している。

火力発電所タービン軸受け冷却水系では、純水給水する密閉循環式を採用している場合が多い。主として亜硝酸塩がインヒビターとして用いられている。亜硝酸塩は

図 8 常圧蒸留装置と薬剤処理の例

亜硝酸塩酸化細菌により酸化されて硝酸塩となり、防食効果を失うので、微生物の殺菌や増殖抑制などの処理が必要な場合がある。

4.3 石油精製プロセス

4.3.1 石油精製プロセスの特徴

常圧蒸留塔（トッパー）を中心とした石油精製プロセスのフローを図 8 に示す。原油は熱交換器や加熱炉により加熱してからトッパーに送られる。トッパーでは原油中に含まれる成分の沸点差を利用して軽質分と重質分とに分離する。原油中には塩類や硫化水素、有機酸などの腐食性因子が含まれており、特に MgCl_2 や CaCl_2 などの塩化物は加水分解されて塩化水素を発生し¹⁰⁾、初期凝縮部で激しい酸腐食を起こす。このような腐食を防止するために、脱塩処理や NaOH 処理、インヒビター処理、洗浄水の注入などが行われている。

4.3.2 脱塩処理と NaOH 処理

原油中に含まれている塩類や泥分を除去するために、原油に水を加えて混合した後、高圧電場下で水を再分離させて塩類や泥分を抽出する電気的脱塩法が一般に用いられている。その際、脱塩剤が添加されている。

脱塩工程を出た原油に NaOH を添加して、 MgCl_2 や CaCl_2 を加水分解しにくい NaCl に変換する処理が行われている。 NaOH は後工程でアルカリ脆化や触媒毒の原因になるので、過剰添加にならないようにコントロールされている。

4.3.3 インヒビター処理

トッパーのオーバーヘッド系では中和性アミンの注入により、凝縮水の pH を弱酸性から中性に保つようにしている。中和にはアンモニアも用いられているが、初期凝縮部の腐食が特に問題となるので、初期凝縮部への移行性の良いアミン剤が使用されている¹⁷⁾。生成するアミン中和塩を洗浄・除去するために、洗浄水の注入が行われている。また、皮膜性インヒビターも併用して腐食抑

制効果の改善が図られている。皮膜性インヒビターには油性タイプのアミン剤が用いられているが、最近では、水性タイプのアミン剤が注目されている¹⁸⁾。

近年、ガソリンや軽油などの需要が堅調に増加しているので、それに対応するため、トッパーの塔頂温度を下げて中間留分を増産する運転が行われている¹⁹⁾。それに伴い塔内においても局所的に凝縮水が発生するようになり、塔内の腐食が問題となっている。塔内での薬剤処理もオーバーヘッド系と同様に皮膜性インヒビターと中和性アミンの併用が基本となる。ただし、塔内では中和塩を洗い流すことはできないので、中和塩を塔外へ排出しやすくするために、中和塩の融点が低くて液状となって存在するアミン剤や中和塩が油性であるアミン剤が開発されている。

5. おわりに

経済成長率の伸びが低迷し、産業構造が変化する中で、現有設備の長寿命化が試みられている。設備診断技術とメンテナンス技術がその中心であり、防食技術に負うところが大きい。

環境処理による防食法の紹介を試みたが、その領域は広く、系統的に網羅することは、著者らの力量をはるかに越えている。著者らのかかわった分野を中心に述べさせていただいた。それでも思い違いや不適切な記述が含まれているものと思われる。ご指摘をお願いしたい。

新素材やエレクトロニクス、バイオテクノロジーなどの先端技術の開発が活発に行われている中で、産業の基盤となる旧技術？である腐食・防食の問題は、今世紀中には解決されそうにない。West の教科書²⁰⁾には、“Rust never sleeps...” の句が引用されており、防食に携わる技術屋は、今後も何度か眠れぬ夜を過ごさなければならないのであろう。本稿がそのような人のヒントにでもなれば幸いである。 (1988 年 10 月 17 日受理)

文 献

- 1) 加藤正義, 黒田孝一, 山本大輔: “金属腐食防食技術”, p. 57, 槇書店 (1981).
- 2) 岡本 剛, 井上勝也: “腐食と防食”, p. 74, 大日本図書 (1971).
- 3) 北村昭二: 空気調和・衛生工学, **57**, 675 (1983).
- 4) W. H. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1668 (1935).
- 5) H. H. Uhlig: *Corrosion Handbook*, p. 525, John Wiley & Sons (1948).
- 6) 堀 正: 防錆管理, **32**, 298 (1988).
- 7) 加藤正義, 黒田孝一, 山本大輔: “金属腐食防食技術”, p. 119, 槇書店 (1981).
- 8) 松平光男, 鈴木雅行, 佐藤祐一, 橋元昌幸, 奥村実, 宮崎松生: 防食技術, **28**, 32 (1979).
- 9) A. Bursik: 47th International Water Conference IWC-86-26 (1986).
- 10) 泉谷雅清, 鈴木 衛, 古谷保正, 神林 剛, 小野重俊: 第 34 回腐食防食討論会講演集, A-209, 腐食防食協会 (1987).
- 11) 「水化学」研究専門委員会: “原子炉冷却水系の水化学”, p. 3, 日本原子力学会 (1987).
- 12) 川辺允志, 永田公二, 須藤久治, 田部善一, 加戸隆介, 橘高二郎: 防食技術, **37**, 131 (1988).
- 13) T. W. Bostwick: *Corrosion*, **17** [8] 12 (1961).
- 14) 兵頭教正, 井上智公, 奥村 実, 池沢 隆, 安藤啓二, 安部 隆, 大庭忠彦: 火力原子力発電, **32**, 1291 (1981).
- 15) 高崎新一, 常木孝男: 防錆管理, **27**, 85 (1983).
- 16) R. B. Wells & H. S. Carson: *Corrosion '78*, Paper No. 134, NACE (1978).
- 17) K. Kishi, Y. Ohtani & N. Kobayashi: *Corrosion '88*, Paper No. 97, NACE (1983).
- 18) 近藤 隆, 小笠原旦昌: 第 2 回設備保全分科会シンポジウム資料, p. 12, 石油学会 (1988).
- 19) 立木清広: 第 3 回石油学会講習会資料, p. 1, 石油学会 (1988).
- 20) J. M. West (柴田俊夫訳): “腐食と酸化”, p. ii, 産業図書 (1983).