炭素鋼の孔食に及ぼす冷却水中の懸濁物質の影響[†]

内 田 隆 彦*

Influence of Suspended Solids on Pitting Corrosion of Carbon Steel in Cooling Water

by

Takahiko UCHIDA*

Pitting corrosion of carbon steel is one of the most serious problems in cooling water systems, which shortens the life of equipments and sometimes induces unscheduled shutdowns. In order to solve these problems, pitting corrosion and its countermeasures were studied focusing on suspended solids in cooling water.

Pit formation at initial stage was investigated by a rotating disk method. Open pores and precipitation of streamlined rust around pits were observed. Increase of pits and enlargement of tubercles were observed with addition of suspended solids. Deposition of solids were typically observed behind the pores within the streamline. This is explained that dissolved iron ions from pits act as a coagulant, so that suspended solids coagulate by iron ions and deposit. After all, suspended solids accelerate pit formation and enlarge tubercles by corrosion products.

The influence of suspended solids on pit formation and its growth was confirmed by recirculating loop test. With addition of suspended solids, pit number and pitting depth increased with time, as expected, under the condition where less pits occurred without suspended solids. This indicates the additional countermeasures besides corrosion inhibitors are necessary to inhibit pitting corrosion in cooling water systems. Suspended solids in cooling water are the mixture of inorganic materials and microorganisms, and they are covered with sticky filamentous materials produced by microorganisms. Therefore sterilization by biocides and filtration were expected to inhibit deposition of suspended solids and pitting corrosion. These countermeasures were found effective to inhibit not only deposition of suspended solids on the surface of carbon steel but also under deposit corrosion.

Finally the effectiveness of practical methods were confirmed by pilot cooling tower test. The results showed that combination of continuous chlorination and filtration was more effective than conventional slug dose of chlorine or respective method itself. Moreover, the use of chlorine stabilizer was most effective to inhibit pitting corrosion.

Key words: Cooling water, Pitting corrosion, Flow velocity, Microbiology, Biological fouling, Inhibitor, Sterilization, Filtration

1 緒 言

石油精製工場や石油化学工場では、各種プロセス流体を冷却するために工業用水が多く使用されており、プラント必須の構成機器である熱交換器は炭素鋼製のものが多く、冷却水系で発生する炭素鋼の腐食の大半はさびこぶを伴う孔食であり、その抑制はプラントの寿命の延長や安定操業にとってきわめて重要である。また、近年の高圧ガス取締法の改正に伴って、認定事業所として認められた施設については、1年をこえる連続運転が可能となり、プラントの連続操業実現による生産性向上の観点からも、炭素鋼の孔食抑制技術の開発が望まれている。

腐食によるチューブ更新間隔 (Retubing interval)

および使用条件の明らかな炭素鋼製熱交換器 31 基について、冷却水流速と侵食速度 (チューブの肉厚減少を測定していないためここでは、チューブの元肉厚をチューブの更新間隔で除した値を用いた) との関係を調査した結果 (Fig. 1) では、流速 0.5 m/s 前後を境にそれより流速の遅い場合に侵食速度が増加する傾向が認められ、冷却水の除濁設備であるサイドフィルターのない場合にこの傾向が顕著であった。このことから、冷却水に起因する炭素鋼の侵食は、特に低流速で激しく、冷却水中の懸濁物質 (以下、汚れと呼ぶ) の影響の大きいことが示唆された。その後、冷却水環境における炭素鋼製熱交換器の使用実績調査²⁾がなされ、熱交換器の使用条件とその腐食損傷との関係が報告さ

[†] 原稿受理 平成 4 年 11 月 19 日 Received Nov. 19, 1992

* 栗田工業(株)薬品事業部 〒160 東京都新宿区西新宿, Kurita Water Indust. Ltd., Eng. Dept., Shinjuku-ku, Tokyo, 160

Fig. 1. Influence of flow velocity on penetration rate of carbon steel heat exchangers in cooling water system.

れているが、冷却水水質との因果関係は必ずしも明確にはなっていない。そこで、炭素鋼の孔食に及ぼす汚れの影響とその対策について検討を行った。

2 実験方法

2・1 回転電極試験

炭素鋼 (SS41) を #600 エメリー紙研磨した後バフ研磨仕上げて試料とし、回転電極試験装置を用いて、室温条件下で 400 rpm で回転させ、10 分間浸せき後の表面状態を金属顕微鏡により観察した。必要により 30 分および 60 分間浸せき後の表面状態も観察した。試験液には厚木市水道水を用い、必要により実プラントの冷却水系より採取した懸濁物質を試験水に濁度として 50 度となるように添加して試験した。

2・2 通水試験

Table I に示すインヒビターを含む合成水 100 l を試験水とし、外径 19 mm、長さ 1 m の炭素鋼管 (STB-35) 内に、0.3 m/s で 7 日間～30 日間通水した。試験水の水質変化を防止するためにあらかじめ用意した補給水タンクから 20 l/日の割合で連続的に補給した。試験液の水温は、サーモスタットにより $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整し、必要により汚れを濁度として 30 度となるように添加した。試験後、炭素鋼管を長さ 20 cm となるように 5 分割して長手方向に半割り後、長さ 20

Table I. Water Composition for Recirculating Loop Test.

pH	8.8
M Alkalinity (mg CaCO_3/l)	250
Calcium Hardness (mg CaCO_3/l)	250
Magnesium Hardness (mg CaCO_3/l)	100
Chloride (mg Cl^-/l)	178
Sulfate (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$)	100
Silica (mg SiO_2/l)	100
Inhibitor* (mg prod./l)	100

* phosphonate based.

Fig. 2. Schematic diagram of pilot cooling tower.

Table II. Operating Condition of PCT Test.

Test Period (day)	15
Holding Water (m^3)	0.34
Recirculating Water (m^3/h)	0.32
Flow Velocity (m/s)	0.05
Bulk Water Temperature ($^\circ\text{C}$)	30
Temperature Difference ($^\circ\text{C}$)	5

Table III. Water Composition for PCT Test.

pH	8.8
M Alkalinity (mg CaCO_3/l)	240
Calcium Hardness (mg CaCO_3/l)	250
Magnesium Hardness (mg CaCO_3/l)	85
Chloride (mg Cl^-/l)	195
Sulfate (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$)	90
Silica (mg SiO_2/l)	90
Inhibitor* (mg prod./l)	80

* phosphonate based (conventional or New Program).

cm あたりの孔食の発生個数および孔食深さを測定した。

2・3 パイロットプラント試験⁴⁾

試験装置の概要を Fig. 2 に、運転条件を Table II に、試験水質を Table III に示す。冷却水は熱交換器の胴側を流れ、チューブ内には蒸気を吹き込み伝熱させた。冷却水の流速は、流路内断面積での平均流速として 0.05 m/s に調整した。汚れは、冷却水のブロー水量に対して濁度として 30 度となるように、冷却水ピットに直接連続的に添加した。試験チューブは、前記 2・1 節と同様の炭素鋼管を用い試験後に孔食深さを測定した。

3 結果と考察

3・1 さびこぶの形成に及ぼす汚れの影響

さびこぶ形成過程におよぼす汚れの影響を調べる目的で、インヒビターを添加しない条件下で回転電極試験を行った。汚れを添加しない場合、試験開始 10 分後には、炭素鋼電極表面に Fig. 3 に示すような開いた孔と電極の回転方向に沿ったかたちでの流線形のさびを生じ、試験開始 30 分後には開いた孔の上部がさびで覆われ、さびこぶを形成していた。これは、孔（アノード）から溶出した濃厚な鉄イオン溶液（酸性）が流れの方向に沿って電極表面上を移動し、試験液（中

Fig. 3. Corrosion of carbon steel in Atsugi tap water without addition of suspended solids at initial stage.

Fig. 4. Corrosion of carbon steel in Atsugi tap water with addition of suspended solids at initial stage No. 1.

Fig. 5. Corrosion of carbon steel in Atsugi tap water with addition of suspended solids at initial stage No. 2.

性)との接触によって水和氧化物として沈澱してさびこぶを形成したものと考えられる。一方、汚れを添加した場合には、試験開始10分後の電極表面は汚れを添加しない場合に比べて孔の発生数が多く、Fig. 4およびFig. 5に示す2つの異なるパターンを呈していた。ひとつのパターンは、Fig. 4に示すように、孔を先頭

Fig. 6. Coagulation of suspended solids by adding ferric ion at different initial pH.

に流れの後方に汚れの付着が集中し、汚れの付着下部で腐食を生じていた。もうひとつのパターンは、Fig. 5に示すように、孔近傍を中心として流れの後方に向かって扇形に広がったパターンを呈し、Fig. 4と同様に流れの後方に汚れの付着が集中していた。

一般に鉄塩は、廃水処理分野において懸濁物の凝集剤として使用されていることはよく知られている。そこで、脱塩水に鉄塩を添加して初期pHを6~10に調整した後、本試験で使用した汚れを分散させ、その凝集沈降性を上澄水濁度の経時変化により調べた。その結果、Fig. 6に示すように初期pHが低いほど汚れの凝集沈降性は促進されることを確認した。したがって、孔を先頭に流れの後方に汚れの付着が集中したのは、孔から溶出した鉄イオンが凝集剤としてはたらいで汚れの付着を促進し、Fig. 4のパターンでは、汚れ付着下部で2次腐食を生じたものと考えられる。Fig. 5のパターンでは、汚れの付着により液の流れが乱されて鉄イオンが分散して広がり、扇形のパターンを形成したものと思われる。このように汚れの添加は、孔の発生個数を増加させるばかりでなく、形成するさびこぶも汚れを添加しない場合に比べて大きくなることが示唆された。

3・2 孔食に及ぼす汚れの影響

前記3・1節で述べたように、汚れは孔食の発生個数の増加とさびこぶの粗大化による孔食の進行に影響する可能性がある。そこで、インヒビターを含む試験水を用いて、低流速条件における炭素鋼管の孔食に及ぼす汚れの影響を通水試験により確認した。Fig. 7に、汚れの有無による炭素鋼管表面の孔食の発生個数の経時変化を示す。汚れを添加しない場合には孔食の発生

Fig. 7. Time variation of number of pits on carbon steel tube with/without addition of suspended solids.

Fig. 8. Time dependence of pit growth on carbon steel tube with/without addition of suspended solids.

はほとんど認められなかったのに対し、汚れを添加した場合には孔食の発生個数の経時的な増加傾向が認められた。このことは、汚れのない環境では十分に孔食を抑制するインヒビターを使用している、汚れを含む実際の冷却水環境ではインヒビターの添加だけでは孔食の発生を十分に抑制できない場合があることを示している。Fig. 8に汚れの有無による炭素鋼管の最大孔食深さの経時変化を示す。汚れを添加した場合の最大孔食深さは経時的に増大する傾向を示した。また、汚れを添加した場合のさびこぶは、前記3・1節でみられた横広がり扇形に成長して粗大化した。さびこぶの形成は、酸素濃淡電池の形成ばかりでなくインヒビターのアノードへの拡散を妨げインヒビターの孔食抑制効果を阻害する。したがって、汚れの付着によって、さびこぶが大きくなればなるほど、アノードに対するインヒビターの抑制効果が阻害され、孔食は進行するものと考えられる。

3・3 汚れ防止対策による孔食の低減

汚れは、Fig. 9に示すように微生物が体外に分泌する粘質物質によって土砂などの無機成分が混じりあった状態にあり、お互いに凝集してフロックを形成したり、固体表面に付着（バイオフィウリング）しやすい。

汚れの付着に起因する腐食を抑制する方法としては、

Fig. 9. Observation of suspended solids by SEM.

Table IV. Improvement of corrosion inhibition by biological fouling control methods.

Treatment	Deposit amount (mg/358 cm ²)	Corrosion rate (mdd)
Control	596	47.5~58.3
Filtration of recirculating water	5>	1.1~2.2
Continuous chlorination (0.2~0.3 mg Cl ₂ /l)	10	5.1~6.0
Non-oxidizing anti-foulant (200 mg/l)	5>	2.0~3.2
Ithothiazolones (50 mg/l)	25	1.5~2.5

Test ; Recirculating loop test, 30°C, STB-35

CaH=250 mg CaCO₃/l

Turbidity=10~20 deg

Flow rate=0.1 m/s

Base treatment ; Phosphate-polymer based chemicals

汚れの冷却水系外への除去（除濁）や微生物の殺菌、粘質物質の変質による汚れのはく離や分散による付着性低下などの対策が有効な可能性がある。0.1 m/sと極めて流速の遅い条件下で行った通水試験の結果では、Table IVに示すように炭素鋼表面への汚れの付着量低減とともに十分な腐食抑制効果が得られた。このことは、バイオフィウリングコントロール処理が、汚れの付着防止および腐食抑制に有効であることを示している。

最も一般的に実施されている塩素による殺菌処理やサイドフィルターによる除濁などのバイオフィウリングコントロール処理の孔食抑制効果について、パイロットプラント試験により検討した。

その結果をFig. 10に示す。従来実施されてきた1日一回の塩素剤の投入に対して、低濃度の連続塩素処理やサイドフィルターによる除濁との組み合わせにより汚れ存在下における炭素鋼の孔食が抑制できることがわかった。しかし、低濃度の連続塩素処理において、冷却水の塩素要求量や微生物の繁殖状況は日々変化するため、塩素の濃度管理には多大の労力と困難をと

Fig. 10. Effect of biological countermeasures and/or side stream filtration on inhibition of pitting corrosion of carbon steel.

なうばかりでなく、塩素剤の投入過剰による腐食促進や投入不足による汚れ付着に起因する腐食を生じることがある。そこで、塩素安定化剤を併用することによって、冷却水中の塩素を安定化して微生物の増殖抑制および殺菌状態を維持するとともに、万が一塩素剤を過剰に投入した場合でも安定化剤との反応により、塩素の腐食性を軽減できる処理プログラム（New program approach）を開発した。Fig. 10 に示したとおり、塩素安定化剤を併用した処理が、孔食抑制対策として最も優れていることが確認できた。

4 結 論

冷却水環境における炭素鋼の孔食に影響する水質因

子として、冷却水中の汚れに着目して検討し、下記のことことが明らかになった。

(1) 冷却水中の汚れは、孔食の発生数を増加させるばかりでなく、アノード近傍に凝集することによってさびこぶを粗大化させ孔食の進行を促進する。

(2) 汚れ存在下における孔食抑制には、インヒビターだけでは不十分であり、ろ過や殺菌などのバイオフィウリングコントロール処理が有効である。特に、塩素安定化剤を併用した処理が最も優れた孔食抑制効果を示した。

冷却水環境では、適切なバイオフィウリングコントロール処理との組み合わせによってはじめてインヒビターの効果が発揮されることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 内田隆彦, 遠藤由彦, 川村 高, 腐食防食'88講演予稿集, B102, p.125 (1988).
- 2) 化学工学会化学装置材料委員会・腐食分科会, “冷却水環境における軟鋼製熱交換器の使用実績データ” (1990) 化学工学会化学装置材料委員会
- 3) 高崎新一, 紺谷武司, 材料, 36, 72 (1987).
- 4) 鈴木 隆, 腐食防食協会第19回腐食防食討論会論文集, p.330 (1972).