

L-22 冷却水腐食

1. 概要

冷却水は多くの場合、冷却塔で冷却し、循環再利用する。この場合、冷却塔は開放循環式となるため、冷却水中には大気中の酸素が飽和する。また、大気中の汚染物質が混入するとともに、溶存塩類が濃縮するため、冷却水の水質は悪化する。水質悪化に起因して、腐食やスケールやスライムなどの障害が発生する。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 ステンレス鋼 銅 銅合金

3. 損傷機構、損傷事例

冷却水系には、一過式、密閉循環式、開放循環式があるが、開放循環系で最も障害が発生しやすい。障害は、腐食とファウリング（スケール、スライム、スラッジなど）に分けられが、腐食とファウリングは互いに影響を及ぼしあうので、単独で述べることは出来ない。ここでは両者について説明する。

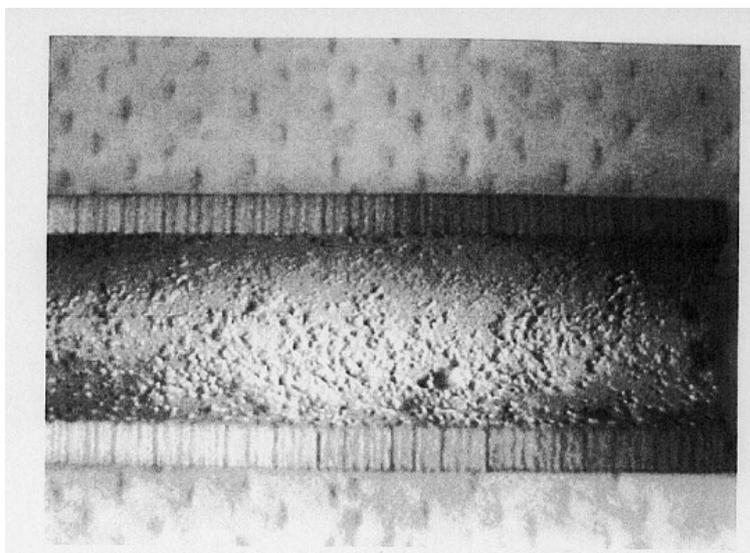


写真1. 炭素鋼管の管内面の腐食

写真1は炭素鋼管内面の初期の腐食状況であり、さびこぶを伴う腐食が全面に発生している。

3.1 冷却水系の腐食の特徴

開放式の冷却塔で冷却水を循環使用する場合、大気中からの飛来等に起因して微生物や土砂などによる汚れ成分が冷却水中に混入する。これらの汚れが腐食へ影響を及ぼす。図1は、付着・堆積物や腐食性生物等による汚れの下部で発生する炭素鋼の孔食のメカニズムである。汚れ部は酸素の拡散が妨げられるので、局部的にアノードサイト（鉄がイオンとして溶解）となるが、周辺は酸素のカソードサイト（酸素の還元反応）となり、酸素濃淡電池が形成されて、アノードサイトで孔食が進行する。アノードサイトでは、鉄イオンの溶出とと

もに、電気化学的中性の法則に基づき、マイナスイオン（塩化物イオン： Cl^- ）が輸送・濃縮され、孔食の進行を加速する。

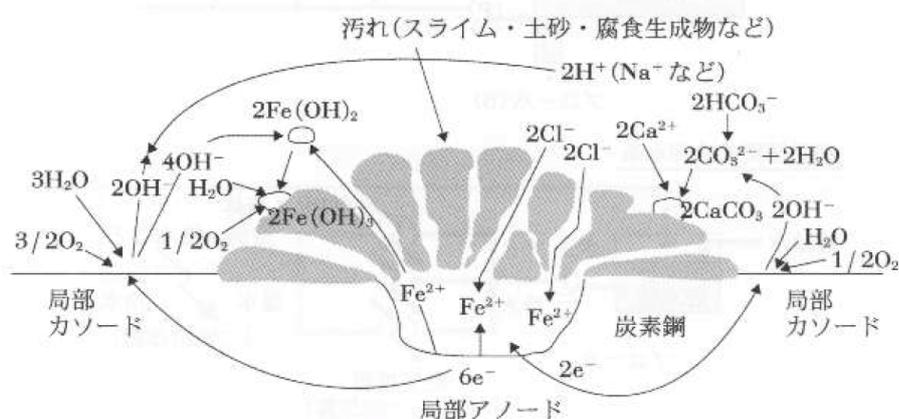


図1. 汚れの下部での炭素鋼の孔食発生機構¹⁾

シェル側が通水となる熱交換器では、冷却水の流速が低流速となるとともに、流れの停滞部が生じることがある。図2は実際の炭素鋼の熱交換器チューブの侵食速度と流速の関係で、低流速条件でかつ汚れの多い系ほど侵食が激しい。低流側ほど汚れが付着しやすく、孔食を誘発しやすいからである。

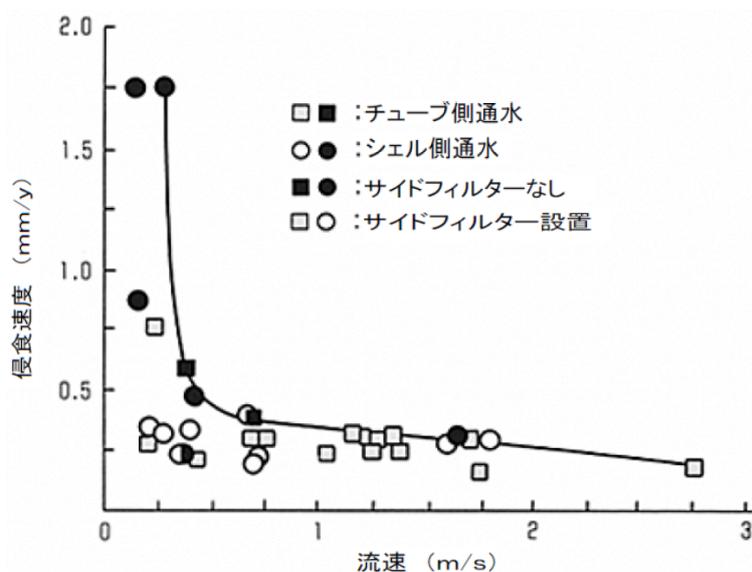


図2. 実際の熱交換器チューブの侵食速度と流速、フィルター有無の関係²⁾

図3は、炭素鋼について、実際の冷却水系から採取した汚れを用いて腐食試験をした結果である。冷却水系から採取した汚れを添加すると腐食が加速されるのに対し、無機の懸濁物質の添加による影響は小さい。このことは、冷却水中では、無機物質以外のもの、すなわち微生物が冷却水中の懸濁物質を取り込んで生じる汚れが、腐食に悪影響を与えていることを意味している。

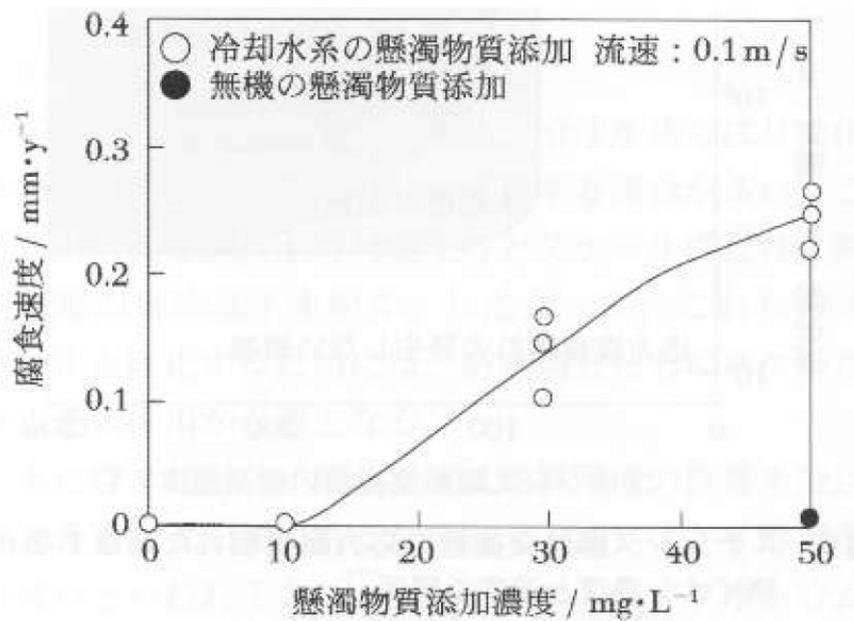


図3. 腐食速度に対する汚れの影響²⁾

銅や銅合金、ステンレス鋼の腐食に対しても、生物系の汚れが影響を及ぼすことがある。図4（左）は微生物の影響で銅の自然電位が上昇した例であり、図4（右）は微生物の影響でステンレス鋼の自然電位が上昇した例である。これらの自然電位の上昇は滅菌処理を行うことによって防止できることから、微生物の影響によって上昇したことが確認できる。自然電位の上昇は、銅の場合は孔食、ステンレス鋼の場合は孔食、すきま腐食、応力腐食割れ等の誘発因子となる。冷却水系においてはスケールや汚れの付着を防止することによって、腐食のリスクを低減できる。

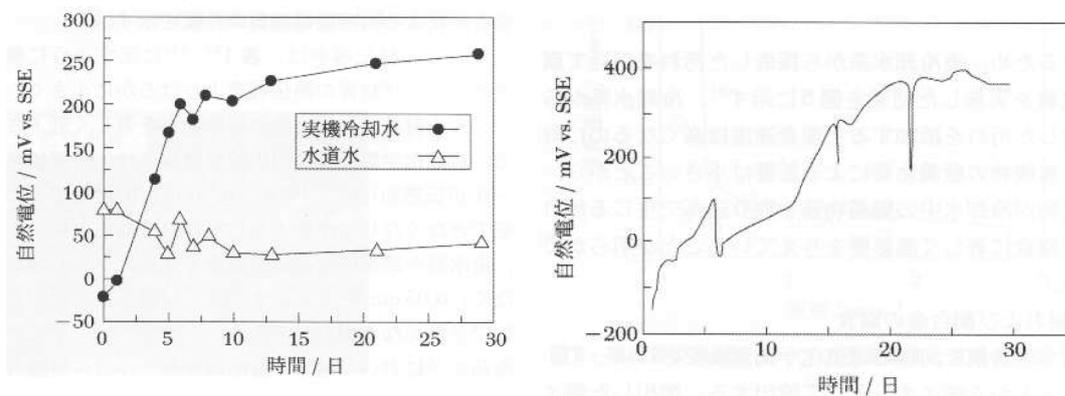


図4. 微生物の影響で上昇した銅（左）およびステンレス鋼（右）の自然電位の変化²⁾

3.2 冷却水のファウリング（スケール、スライム、スラッジ）

スケール、スライム、スラッジなどによる汚れをファウリングとよんでいる。

冷却水系において最も一般的なスケールは、カルシウム系スケールとシリカ系スケールである。冷却水中の成分は、冷却水の循環使用により濃縮する。日本の水の多くは軟水であり、カルシウム成分が少ない傾向にあるが、水の循環使用によりカルシウムイオンが濃縮し、カルシウムイオンが過飽和になると、カルシウムは炭酸カルシウムとして析出する。

図5に示すように、炭酸カルシウムの沈殿平衡は Ca^{2+} 濃度と水中の C_T (CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 濃度の合計)の積と pH との関係で決まる。すなわち、pH が高くなるほど炭酸カルシウムは析出しやすくなる。水質の実際の pH (pH_m) と、その水質の pH を上昇させたときに、炭酸カルシウムが飽和・析出した pH (pH_s) の差を飽和指数 S.I. ($=\text{pH}_m - \text{pH}_s$) とよび、炭酸カルシウムの析出しやすさを示す指標として使われている。また、温度が高くなると、炭酸カルシウムの溶解度が低下するため、炭酸カルシウムは析出沈殿しやすくなり、図5で示した析出沈殿領域は拡大する。日本の多くの水は、軟水であり飽和指数は負の値であるが、循環使用により濃縮したり、温度が上昇する場合などでは、炭酸カルシウムが析出する。

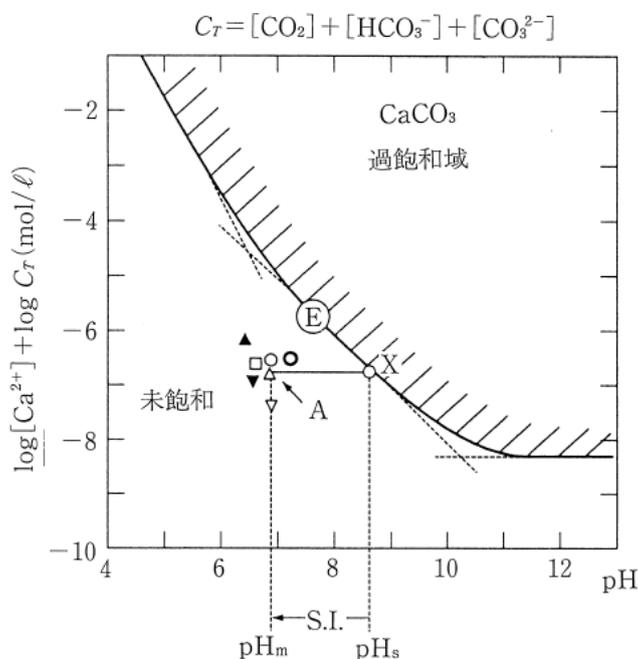


図5. 炭酸カルシウムの沈殿平衡と飽和指数の概念³⁾

水に含まれるケイ酸の濃度は地域環境の影響を受ける。日本は火山国のため欧米に比べてケイ酸濃度が高く、シリカやケイ酸マグネシウムといったシリカ系スケールとして析出しやすい。

スライムやスラッジによる障害は、微生物に起因して生じる。微生物は、水中に溶存している栄養源を利用して繁殖する。これらの微生物が主体となり、土砂などの無機物やほこりなどが混ざり合って軟泥状の汚濁物が形成され、金属表面に付着・堆積する。スライムやスラッジによる障害は、腐食やスケール

障害と混在した形で起こっていることが多い。これらの汚れは、金属材料の腐食を促進するとともに、伝熱効率の低下や圧力損失の増大による流量低下を招く。スライムは、微生物菌体およびそれを取り巻く粘質物（多糖類、タンパク質など）を主体として構成されているため、その含水率が90%以上にも達し、単位乾燥重量あたりの容積が大きくなる。

4. 対策

4.1 腐食対策

一般的には腐食抑制に効果的な化学物質（防食剤）を水中に添加する。開放系で使用されている代表的な処理について以下に説明する

（1）リン酸塩処理²⁾

濃縮があまりない冷却水系で、低分子ポリマーと併用して行われる。リン酸塩としては、オルソリン酸塩やポリリン酸塩が使用される。これらはアノード防食材としての機能を持つ。また、水中のカルシウム塩と反応して不溶性のリン酸カルシウムを生成する性質を持っている。リン酸カルシウムは、局所的にpHが高くなる炭素鋼のカソードサイトで選択的に形成されて酸素拡散のバリアーとなるため、カソード防食材としての機能も持っている。カルシウム硬度が50~100mgCaCO₃/lの水質条件では、全リン酸濃度を10~15 mg/lに保つことで、良好な防食効果が得られる。ただしリン酸カルシウムの生成量が多い場合は、スケールとしての弊害が発生するため、pH管理や有効な低分子ポリマーの併用が必要である。

（2）ホスホン酸処理/皮膜形成亜鉛処理²⁾

高濃縮条件で腐食防止およびスケール防止効果に優れた薬剤である。ホスホン酸はカルシウム硬度が増すにつれて、防食に必要なホスホン酸の濃度は少なくなり、低濃度のホスホン酸の添加によって良好な防食効果が得られるようになる。ホスホン酸単独では、防食効果が不十分となる低流速熱交換器の防食には、亜鉛塩と低分子ポリマーが併用され、水酸化亜鉛の沈殿皮膜により、防食効果を高める。

なお、亜硝酸塩は炭素鋼を不動態化する優れた防食材であるが、大気開放条件では、微生物（ニトロバクター）の作用により、容易に硝酸塩に酸化され濃度維持が出来ない欠点をもっており、開放循環冷却水系では使用されておらず、密閉冷却水用の薬剤として使用されている。

ベンゾトリアゾールなどのアゾール類は、銅イオンと不溶性の塩を生成して

腐食を防止する。銅の防食剤として優れた効果を示す。

4.2 スケール、スライム、スラッジ対策

スケール障害を防止する方法としては、スケール成分が過飽和にならないように濃度管理する方法があるが、過飽和となる状態で運転する場合はスケール防止剤を水中に添加する。スケール防止剤としては、低分子量ポリマー、ホスホン酸、ポリリン酸などが使用されている。

スライム、スラッジを防止する方法としては、スライムコントロール剤や機器を用いて微生物を除去している。スライムコントロール剤としては、酸化剤あるいは有機薬剤が用いられている。酸化剤としては、塩素系薬剤（次亜鉛素酸ナトリウム）が広く使用されている。機器による処理としては、循環水の一部をろ過装置でろ過処理することが行われている。

冷却水中の微生物活動を抑制することは、バイオフィウリングに起因する孔食抑制に有効である。しかし、過度な酸化剤の使用は、孔食を誘発するリスクを併せ持っている。

図6は、各種バイオフィウリングによる炭素鋼の孔食発生傾向を示したものであり、塩素安定化剤による効果が最も優れた結果を得ている。

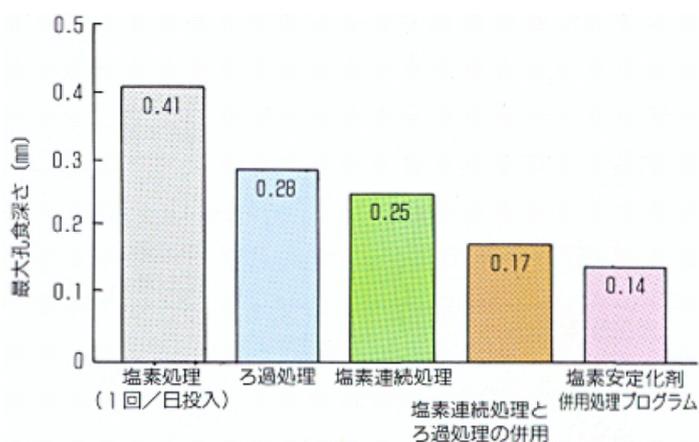


図6. 各種バイオフィウリングによる炭素鋼の孔食傾向²⁾

5. 参考文献

- 1) 最新・腐食事例解析と腐食診断法：石原忠雄監修、(株)テクノシステム発行 (2008)
- 2) 腐食センターニュース No.55、(2010年11月)
- 3) 腐食・防食ハンドブック：編集(社)腐食防食協会、発行丸善株式会社 (平成12年)