

水処理技術(1)

ボイラおよび蒸気・復水系の腐食防食

川村文夫*

公益社団法人 腐食防食学会 腐食センター

Water Treatment Technology (1)

Corrosion protection of boilers, steam and condensate systems

Fumio Kawamura*

The Corrosion Center, the Japan Society of Corrosion Engineering

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 113-0033 東京都文京区本郷 2-13-10 湯浅ビル 5階 (5F, Yuasa Build, 2-13-10 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan)
Email: fkawa0514@outlook.com

Corrosion protection of boilers, steam and condensate systems, which are important in water use facilities, is explained in an easy-to-understand manner for beginners. Describes the causes of corrosion in boilers and steam-using installations and explains the main anti-corrosion technologies. Chemicals to be applied at the same time should be described so that the reaction is as easy to understand as possible.

Key words : boiler, condensate, corrosion protection, oxygen scavengers, amines

1. はじめに

本稿は、水を使用する設備に関わる腐食防食の技術紹介にあたり、水処理に関する初心者がわかりやすい内容とすることにポイントを置き、2回シリーズで解説する。

第一回は生産設備として重要であり、省エネルギーという視点でも注目すべきボイラ本体およびボイラから発生する蒸気・復水系の腐食について、その原因と対策を紹介する。ボイラの水処理については、JIS B 8223にボイラの給水およびボイラ水の水質が制定されているが、現在使用されている多くの水処理剤が記載されているわけではない。使用圧力により防食方法も異なるため、本稿では、使用圧力が2 MPa以下のボイラ設備を対象とした防食方法を紹介する。

2. ボイラ水処理の必要性

低圧ボイラ(本稿では2 MPa以下のボイラとする)を構成する材料は、大部分が炭素鋼である。また使用される水は基本的に軟化水(イオン交換樹脂で水中の硬度成分であるカルシウムイオンとマグネシウムイオンをナトリウムイオンに置換して除去した水)である。脱気器は、近年設置されたボイラは使用するケースが増えているが、既設のボイラではほとんど使用されていない。これら前処理設備の管理を怠ると、軟化装置の硬度リークによるスケール障害、脱気不十分による酸素や二酸化炭素による腐食障害などが発生する。

スケールの付着は、加熱による伝熱管の破裂、膨出(ボイラ炉壁の外側が熱膨張で膨らんだ状態)といった事故レベルから、燃料代の上昇といったエネルギー損失の原

因となる。腐食も、ボイラ本体の損傷事故から、蒸気を使用する設備機器や配管の損傷、蒸気漏れによるエネルギー損失につながる。ボイラ設備を安全に運転することはもちろん、省エネルギーが重要な時代にあつて、水処理によってこれらの障害を防止することは極めて重要である。

3. ボイラ水処理の移り変わり

戦後間もない低圧ボイラの水処理は、水管ボイラを有する大工場ではボイラ水処理の重要性が認識され、清缶剤(Boiler compound)を使用していたが、多くの低圧ボイラではボイラペイント(ボイラ本体に対するスケールの付着を防止する機能とボイラ水のpHを調節する機能を持つ薬品)を塗布するか、清缶剤の代わりにさつまいや茶がらなどが使用される程度であった。

清缶剤としてはリグニン、デンプンなどの天然高分子電解質や炭酸ナトリウムの他に、旧海軍で研究されていたりん酸ナトリウムが用いられていた。その後イオン交換樹脂が工業生産され、1955年ころからイオン交換樹脂を用いた軟化装置がボイラ給水水処理装置として用いられるようになった。その結果ボイラの水処理がスケール付着防止を主体としたものから、腐食防止対策を含めたものへと変化し、スケール防止機能に加えて腐食抑制の機能に優れたりん酸塩系清缶剤の使用が進んだ。

脱酸素剤としては亜硫酸ナトリウムが古くから用いられてきたが、1952年ころから発電ボイラに使用されていたヒドラジンも使用されるようになった。また給水系や復水系における配管や設備機器の腐食防止対策としてアミン類が使用されるようになった。すなわち、1955年以降はボイラ本体のみを対象とした水処理から、給水や復

水を含めたボイラプラント全体への水処理という考え方がスタートした時期であった。ボイラプラント全体でコストを考えるとすることは極めて重要であるが、防食処理法の違いによっては、ボイラ本体が安全であっても、ユースポイントでの水漏れが増加するような場合も考えられる。

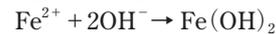
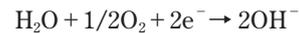
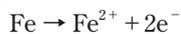
1960年代は、環境に対する配慮からりん酸塩を使用しない処理技術が要求され、高分子電解質を利用した薬剤使用が増加してきた。さらに安全性の高まりから、脱酸素剤としてヒドラジンを使用しない処理技術も確立され、現在では多くの水処理剤が選択できるようになっている。しかし JIS B 8223 の水質には、亜硫酸塩、ヒドラジンを使用した場合の水質基準が記載されているのみである。それ以外の水処理剤については、メーカーの提示する管理値により運用しており、それぞれの長所、短所を理解したうえで使用することが重要である。

4. ボイラ設備の腐食原因

一般に腐食反応に影響を与える因子としては、pH、溶存ガス(溶存酸素、二酸化炭素など)、溶解塩類の種類や濃度、温度、流速などがある。Fig. 1 にボイラ設備のフローシートを示すが、腐食が発生する箇所は、①給水②ボイラ本体③復水の3ヶ所であり、それぞれ原因と対策が異なってくる。

4.1 給水系の腐食

給水系の pH は通常中性または弱アルカリ性であるが、水中に溶存酸素が存在すればよく知られている中性環境での鉄の溶解反応により腐食が進行する。



ここで生成された水酸化鉄(Ⅱ)はさらに溶存酸素と反応して水酸化鉄(Ⅲ)となる。低圧ボイラの給水系は比較的低温も低く、あまり大きな問題となっていなかったが、省エネルギー対策の一環として、給水熱交換型連続ブロー装置や、エコマイザーの設置により、これらの装置の腐食が問題となってきた。さらに復水の回収が増え、温度が上昇すると給水タンク材質が炭素鋼であれば、腐食も問題になってくる。

4.2 ボイラ本体の腐食

腐食原因としては、溶存酸素、腐食生成物の沈殿、濃厚アルカリなどがある。低圧ボイラ水の pH は給水の濃縮、炭酸水素塩の熱分解とアルカリ添加により、11.0～11.8 のアルカリ性に保つようになっている。しかしこの条件であっても溶存酸素による腐食は避けられず、脱酸素処理や皮膜形成剤の添加を必要とする。Fig. 2 および Fig. 3 に腐食事例を示す。また給水系や復水系から酸化鉄、酸化銅などがボイラ内に搬入され蒸発管に付着すると、溶存酸素があれば酸素濃淡電池の作用により腐食が進行する。アルカリによる腐食は、一般的な低圧ボイラで発生することは少ないが、ごみ焼却炉に設置される発電ボイラなどにおいて過熱器や蒸発管での事例が散見される。

4.3 復水系の腐食

給水中の炭酸水素塩(主に酸消費量(pH4.8)として分析される成分)は、ボイラ内で熱分解して二酸化炭素を発生させる。

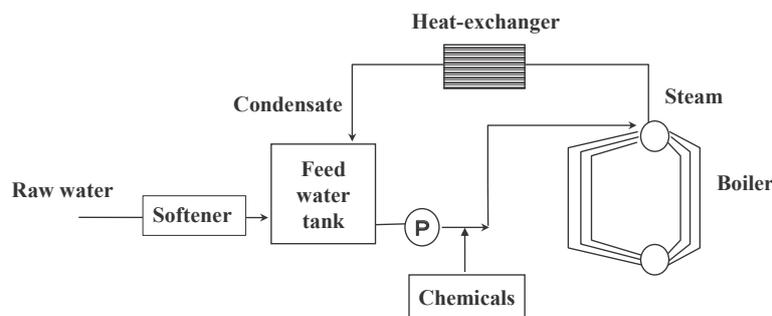


Fig. 1 Typical boiler system

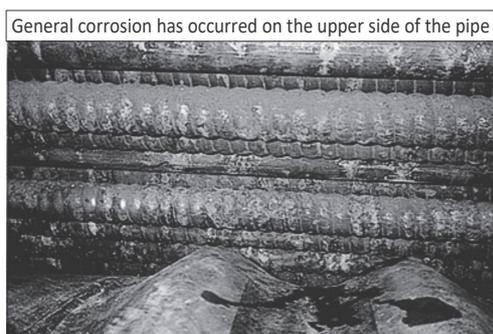


Fig. 2 Example of corrosion caused by dissolved oxygen in a shell boiler¹⁾

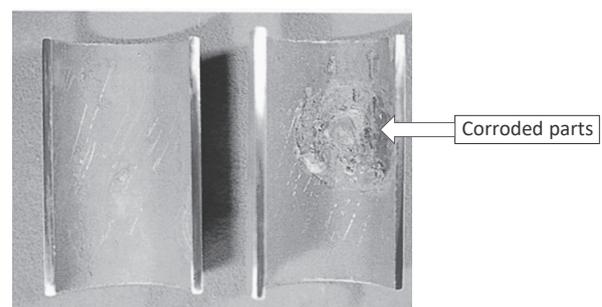
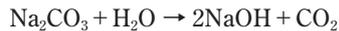
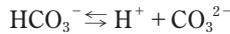
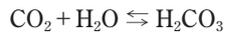


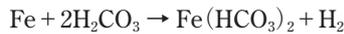
Fig. 3 Example of corrosion caused by dissolved oxygen in a water-tube boiler¹⁾



この二酸化炭素は、蒸気とともに蒸気や復水中に移行して、蒸気が凝縮する際に凝縮水に溶解し炭酸となる。



復水のように溶解塩類をほとんど含まない水は、緩衝作用が小さいため炭酸のような弱酸が溶解しても pH は容易に低下する。ここで生成した炭酸は次に示す反応で鋼を腐食させる。



pH が 5 以上で溶存酸素と炭酸が共存する場合は、給水の腐食の項で述べた反応で進行する。この時炭酸は腐食反応に直接関与するのではなく、遊離炭酸として存在することによって、pH を低く維持し腐食生成物の溶解度を高めて間接的に腐食を促進している。

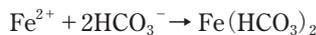


Fig. 4 に復水系の炭素鋼の腐食に対する溶存酸素の影響を示す。溶存酸素が存在することによって、復水系の腐食速度は増大する。脱酸素が不十分な場合は缶内の腐食を発生させるだけでなく、復水系の腐食にも影響を及ぼすことはよく認識しなければならない。ボイラの防食方法として缶内の皮膜形成という手段を選んだ場合も、同様な注意が必要になる。Fig. 5 に復水配管の腐食事例を示す。

5. ボイラ設備の防食方法

5.1 給水系の防食技術

給水系統の腐食の主因は溶存酸素である。国内の低圧

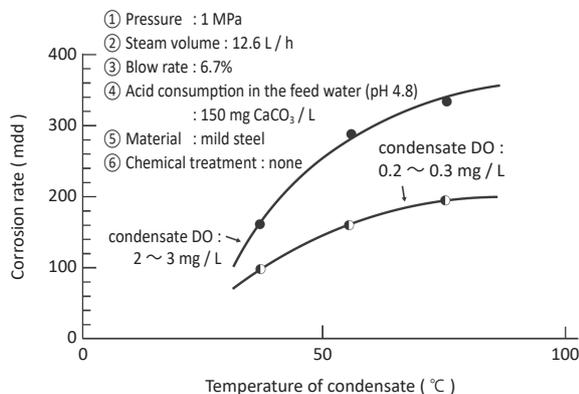


Fig. 4 Effect of Dissolved Oxygen on Corrosion of Carbon Steel in Condensate Systems²⁾

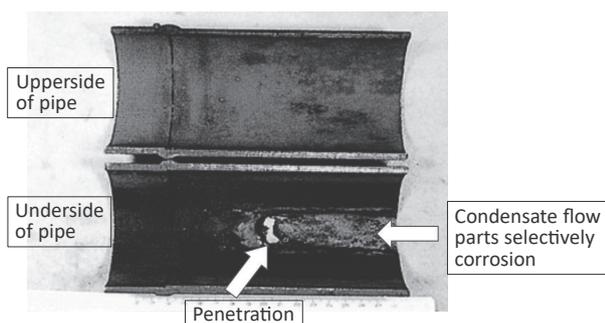


Fig. 5 Examples of corrosion of condensate pipes²⁾

ボイラにおいて加熱脱気や真空脱気を実施する例は少なかったが、近年新設される小型貫流ボイラにおいては、膜式や真空脱気処理を実施する場合も増えてきている。脱気処理をしない場合は防食機能を有する清缶剤の使用が効果的であるが、ボイラ缶内で薬剤が濃縮することを考えると使用濃度が制限されてくるため、最善の方法は脱気処理+防食機能を有する清缶剤使用となる。また耐食材料の使用や、塗装、ライニングなどの設備面での対策をとることもある。ボイラ本体の防食対策と比較すると重要度が低かった給水系であるが、省エネルギーの視点から新しい技術の検討が必要になると考えている。

5.2 ボイラ本体の防食技術

ボイラの防食方法には脱酸素剤を使用するか、脱酸素しないで皮膜形成をする方法に分けられる。脱酸素剤には、ヒドラジン系と非ヒドラジン系に大別され、非ヒドラジン系には揮発性と非揮発性の薬剤があり、それぞれ特徴を有している。以下にそれぞれの薬剤について

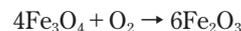
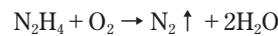
①反応式 ②長所、利点 ③短所、留意点

をまとめて述べる。薬剤メーカーが独自性を持って供給する素材も含まれており、留意点などはあくまで筆者の考えであり、見解の違いなどがある場合にはご容赦願いたい。

I. ヒドラジン系脱酸素処理剤

1) ヒドラジン

①反応式



②長所、利点

酸素反応生成物は窒素ガスと水であり、ボイラ水の溶存固形物濃度を上昇させない。

除去対象溶存酸素濃度に対して必要添加量が少なく、低コストである。

③短所、留意点

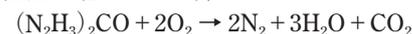
変異原性物質として指定(平成6年6月6日)。劇物として指定($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として30%以上)。220℃以上で分解して NH_3 を発生するが、実系では金属が分解触媒となり、その温度以下でも分解する。

PRTR(Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度)対象物質である。

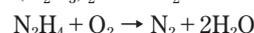
2) ヒドラジン誘導体～カルボヒドラジド

①反応式

〈低温下(135℃以下)〉



〈高温下(135℃以上)〉



②長所、利点

取り扱い時に作業員へのヒドラジン蒸気の暴露が低減できる。

反応生成物は窒素ガス、二酸化炭素と水であり、ボイラ水の溶存固形物濃度を上昇させない。

③短所、留意点

ボイラ水・蒸気中にはヒドラジンが発生・移行する。

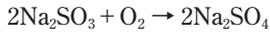
反応生成物として炭酸ガスが発生し、蒸気復水や給水系のpHを下げるため、給・復水系防食剤(アミン)の注入量が増加する。

危険物第5類第2種自己反応性物質に該当する。

II. 非ヒドラジン系脱酸素剤(非揮発性)

1) 亜硫酸塩

①反応式



②長所, 利点

安全性の高い物質であり、食品工場向けの脱酸素剤として実績がある。

反応生成物も安全性が高い上に蒸気への移行がほとんどない。

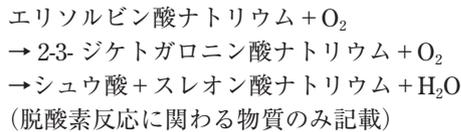
③短所, 留意点

反応生成物として硫酸イオンが発生し、酸素共存下でボイラ水での腐食性が高まるため、残留濃度の管理が重要である。

ボイラ水中の溶存固形物濃度が増加する。

2) エリソルビン酸塩

①反応式



②長所, 利点

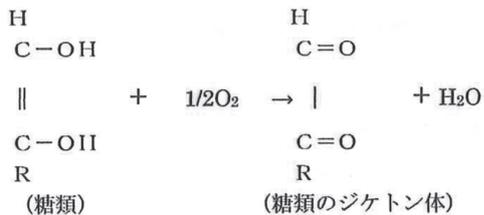
反応生成物成分の蒸気への移行が少ない。

③短所, 留意点

ヒドラジンと比較して脱酸素剤として、多くの添加量が必要である。

2) 糖類系脱酸素剤

①反応式



②長所, 利点

安全性の高い物質である。反応生成物でボイラ水の腐食性が高まることはない。

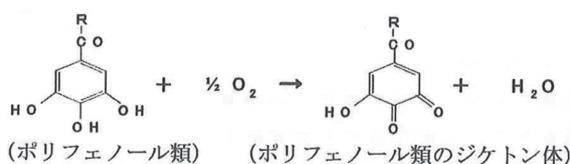
低圧ボイラでの実績が多い。

③短所, 留意点

残留脱酸素剤濃度の確認が困難であり過剰注入で蒸気に着臭することがある。

3) 天然植物系脱酸素剤

①反応式



②長所, 利点

安全性の高い物質である。反応生成物でボイラ水の腐食性が高まることはない。

低圧ボイラでの実績が多い。蒸気へ着臭することがほとんど無い。

低圧ボイラ向けの脱酸素剤としては電気伝導率の上昇が少ないのでブロー率の上昇が抑えられる。

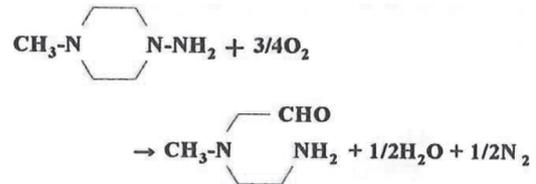
③短所, 留意点

残留脱酸素剤濃度の確認が困難である。

III. 非ヒドラジン系脱酸素剤(揮発性)

1) 1-アミノ-4-メチルピペラジン

①反応式



主反応生成物は揮発性物質である。

②長所, 利点

揮発性物質であり薬注点を選ばない。

ヒドラジンに比較的近い添加量比で脱酸素する。濃度分析可能である。

缶水水質への影響がほとんど無い。

国内で主として中高圧ボイラを中心に多くの適用実績がある。

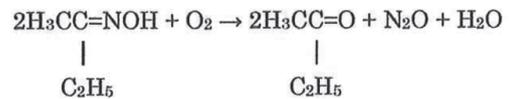
海外では亜臨界圧クラスボイラにも適用している。

③短所, 留意点

他の非ヒドラジン系脱酸素剤と比べて高価である。

2) ケトオキシム系脱酸素剤

①反応式



②長所, 利点

揮発性物質であり薬注点を選ばない。

③短所, 留意点

単独では反応が遅く触媒の併用が必要である。酸素との反応の他に反応生成物同士の反応や熱分解反応などが平行して進行し、反応機構および生成物が多様である。

多量添加の場合、硝酸が発生する恐れがある。素剤が動物試験で発癌性であるというデータがある。

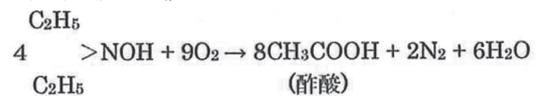
ヒドラジンと比較して脱酸素剤として多くの添加量が必要である。

国内での本格的な適用実績が少ない。

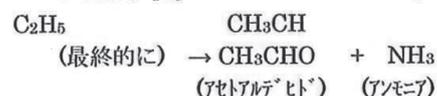
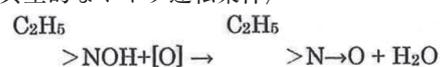
3) ヒドロキシルアミン類脱酸素剤

①反応式

(一般的な反応式)



(典型的なボイラ運転条件)



②長所, 利点

揮発性物質であり薬注点を選ばない。

濃度分析が可能である。

海外で低圧から高圧まで実績が多数ある。

③短所, 留意点

単独では反応が遅く触媒の併用が必要である。

臭気に留意する必要がある。

IV. 脱酸素しない防食処理

1) 防食皮膜形成法

①反応

脱酸素剤によらずに、有機酸塩などをボイラ水に添加してボイラ水と接する鋼材表面に酸化鉄の皮膜(Fe₃O₄・マグネタイトとされている)の均一な形成を助けて(主としてイオン透過性を低下させることにより)鋼材の腐食を防止する。

②長所, 利点

ヒドラジンを使用しない処理であるので安全性が高いとされている。

低圧ボイラでの実績が多い

③短所, 留意点

脱酸素処理をしないので、低圧ボイラでは蒸気・復水ラインの酸素による腐食が発生する。

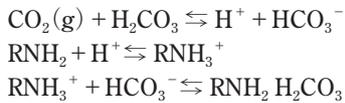
アノード型インヒビターとしての挙動をとるため防食効果に対してアニオン濃度が影響する。

5.3 復水系の防食技術

この系の腐食因子は、4.3で述べたように二酸化炭素と酸素である。二酸化炭素の濃度は給水の酸消費量(pH4.8)濃度で決まり、酸素の濃度はボイラを防食するために添加した脱酸素剤の効果によって左右される。復水系の防食には中和性アミンや皮膜性アミンのいずれか、あるいは両方のアミンの併用処理が行われている。

1) 中和性アミン

中和性アミンには、アンモニア(NH₃)、シクロヘキシルアミン(C₆H₁₁NH₂)などがある。使用方法は給水系あるいは蒸気系へ注入するが、給水系に添加する方法が一般的である。添加された中和性アミンは、ボイラ内で発生する蒸気とともに揮発し、蒸気が凝縮すると同時に復水中へ溶解し以下の式に示すように、二酸化炭素を中和して凝縮水のpHを上昇させ、炭素鋼や銅の腐食を抑制する。



RNH₂: 中和性アミンの一般式

Fig. 6に示すように、炭素鋼の腐食速度は中和性アミンの注入によって復水のpHが上昇するとともに低下することがわかる。また銅材についてはFig. 7に示すように、復水pHが6~9の範囲では腐食量が少ないが、pHが6以下あるいはpHが10以上になると腐食傾向を示し、中和剤によってもその違いがある。アンモニアはpH9以上のアルカリ環境で高い腐食性を示す。

中和性アミンは、その種類によって塩基性(pH上昇力、解離定数の大小によってあらわされる)が異なり、各アミンによって二酸化炭素を中和する量も異なる。主な中和性アミンの解離定数と二酸化炭素1mg/lを中和する必要量をTable 1に示す。また、中和性アミンを選択する際の重要な指標として分配比がある。分配比とは、あるボイラ圧力下における蒸気中のアミン濃度と水中アミン濃度の比である。

$$\text{分配比} = [\text{気相中のアミン濃度} / \text{液相中のアミン濃度}]$$

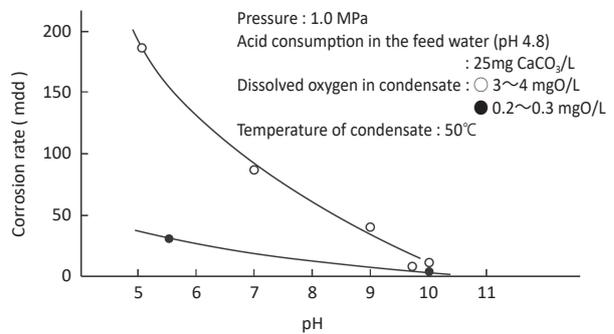


Fig. 6 Relationship between corrosion rate of carbon steel and condensate pH³⁾

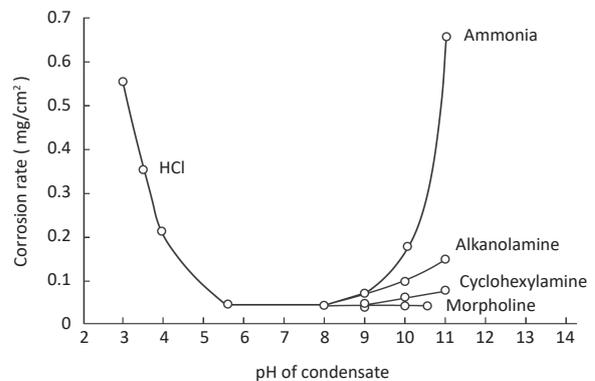


Fig. 7 Relationship between copper corrosion and condensate pH³⁾

Table 1 Typical neutralizing amines⁴⁾

Neutralizing amines	Chemical formula	The amount required to neutralize carbon dioxide 1mg/l	Dissociation constant (Kb)	Distribution ratio*
Ammonia	NH ₃	0.4	1.76 × 10 ⁻⁵	7.9
Cyclohexylamine	C ₆ H ₁₁ NH ₂	2.3	3.39 × 10 ⁻⁴	2.0
1-Amino-2-Propanol	NH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH	1.8	5.25 × 10 ⁻⁵	0.26
2-Aminoethanol	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1.4	3.15 × 10 ⁻⁵	0.14
2-Amino-2-Methyl-1-Propanol	CH ₃ C(CH ₃)(NH ₂)CH ₂ OH	2.1	5.62 × 10 ⁻⁵	0.59

*Distribution ratio=[Neutralizing amine concentration(mg/l) in the gas phase]/[Neutralizing amine concentration(mg/l) in the liquid phase]

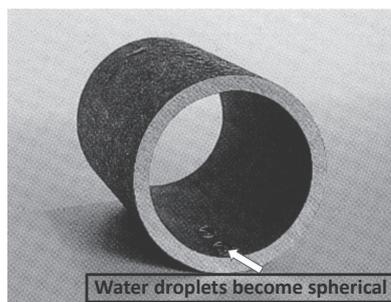
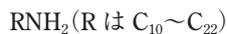


Fig. 8 condensate pipe treated with filming amine repels water⁵⁾

分配比の大きいアミンは蒸気へ移行しやすいが、凝縮水へ移行しにくい、一方分配比が小さいアミンは蒸気へ移行しにくく、凝縮水へは移行しやすい。また温度によってもその挙動は異なるため、使用する系に合ったアミンを選択することが重要である。一般的にはボイラに比較的近い系を防食するためには分配比の小さいもの、初期凝縮部近くに銅材質が使用されている場合やボイラから離れた末端の防食には、分配比の大きいものが有効である。解離定数や分配比からみるとアンモニアは有効な素材であるが、銅材に対する腐食性から使用されていない場合が多い。

2) 皮膜性アミン

皮膜性アミンとしては、次の一般式で示されるアルキルアミンが使用されている。



その中でもっとも一般的に使用されているものが炭素原子数18のオクタデシルアミン(以下 ODA とする)である。ODA は、米国食品医薬品局でボイラ添加剤として認められているアミンである。水に不溶な物質であるが、安全な乳化剤を用いることでボイラ給水系に添加できるようになり、使用例は増加している。

皮膜性アミンの作用機構は、アミノ基が金属表面に付

着し、単分子層あるいは多分子層の非常にち密な皮膜をつくり、Fig. 8 に示すようにその吸着皮膜は凝縮水が金属表面への接触を防いで腐食を抑制する。

しかし腐食抑制効果を発揮するち密な吸着皮膜を形成するには、ODA の注入量はもちろん、給水の酸消費量(pH4.8)やドレン水温などの環境因子が大きく影響するので、適用に当たっては設備状況をきちんと確認して薬剤を選択していく必要がある。

6. おわりに

ボイラ設備の防食に関する水処理方法を述べてきた。水処理の歴史としてはすでに50年以上を経過し、使用する薬品の性状は多目的薬剤に移行しつつあるが、確実に管理できているかという視点では、人手に負うところが多く、水質管理の自動化という点ではまだ改善の余地がある。工場の省エネルギーという視点でも、復水回収の要求は増加していくと思われ、これまでは防食処理が難しいとされてきた設備・機器も対象にしていくことが必要になる。また安全性という視点でも更なる素材の見直しをしていく必要もあり、技術開発に取り組んでいる。

参考文献

- 1) Kurita Water Industries Ltd., "Yakuhin Handbook 3rd Edition", p.108(1995).
- 2) Kurita Water Industries Ltd., "Yakuhin Handbook 3rd Edition", p.109(1995).
- 3) Kurita Water Industries Ltd., "Yakuhin Handbook 3rd Edition", p.136(1995).
- 4) Kurita Water Industries Ltd., "Yakuhin Handbook 3rd Edition", p.137(1995).
- 5) Kurita Water Industries Ltd., "Yakuhin Handbook 3rd Edition", p.138(1995).

(2022年12月13日受理)

要 旨

水使用設備において重要であるボイラ、蒸気・復水系の腐食防食について、初心者にも理解しやすい内容で解説する。ボイラおよび蒸気使用設備の腐食原因を述べ、主要な防食技術を説明する。併せて適用する薬品については、できる限り反応がわかりやすいよう記載する。

キーワード ボイラ、復水、防食方法、脱酸素剤、アミン類