

復水器管の防食防汚に関する研究

川 辺 允 志

Abstract

Study on prevention of corrosion and fouling of condenser tubes

Control of condenser tubes is important on reliability and efficiency of thermal power stations.

At first, I studied controlling factors and counter measures of the aluminum brass condenser tube problems. It is concluded that aluminum brass condenser tubes have good corrosion resistance in the non-treated seawater, that is no chlorination, no ferrous ion injection and no sponge ball cleaning, but at inlet and deposit part severe corrosion occurs.

When treated seawater is used, initial iron hydroxide film on the tube surface is important for prevention of corrosion.

Then I established optimum formation method of initial iron hydroxide film on the tubes using clean seawater (Tanagawa Power Station), high turbidity seawater (Aioi Power Station) and seawater which is injected at long distance point from the condenser (Sakaide Power Station).

Aluminium brass condenser tubes suffer from ring-like corrosion accompanied intergranular corrosion beneath the barnacle attached. Immersion tests of aluminium brass sheets with barnacles were performed under various conditions such as the alive condition of barnacle, seawater condition (aerobic or anaerobic) and immersion time in order to make clear the corrosion mechanism. Ring-like corrosion was likely reproduced in the specimens with

dead barnacle and/or after death of barnacle regardless of seawater conditions. The intergranular corrosion process is considered as follows. 1) A barnacle dies. 2) Body is decomposed. 3) Oxygen inside the wall is consumed. 4) Inside the wall anaerobic condition is formed. 5) Inside the wall sulphate reducing bacteria is grown. 6) Sulphate in the seawater is reduced to S^{2-} inside the wall. 7) S^{2-} is transferred to the contact edge between outer lamina of wall and outer lamina of basis. 8) A local cell between inside part of the wall (anode) and outside of the wall (cathode) is formed. 9) The anode area suffers intergranular corrosion peculiar to corrosion morphology by polluted seawater containing S^{2-} .

Macrofouling control necessary to prevent corrosion beneath the barnacle attached. Then I studied ultraviolet irradiation. Barnacles can not be attached with lower irradiation level than their death. With $85 \text{ mW}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$ number of species decreases to half and number of organisms decreases to 3.4% of the original value.

A new simple method has been developed to measure the fouling factor inside a removed condenser tube. The principle of this method is to detect the temperature increase of the outer tube surface due to fouling inside the tube, where the condensation heat flux on the outer tube surface is substituted by thermal radiant heating. Equations for evaluating the fouling factor are presented. Tests have been performed by using several aluminium brass tubes and titanium tubes which were removed from a few actual power condensers. Accuracy of the present method

is estimated to be at most $1 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ of the fouling factor.

Fouling by biofilm is extremely severe in contrast to that by corrosive products and deposited particles. Therefore, to obtain the structure and properties of biofilm, a model condenser was installed at the Seto Inland Sea. The types of tubes used were aluminium brass, 90/10Cu-Ni, titanium, APF. The seawater was clean. After one year with 2m/s, biofilms with a thickness of 0.3~0.6mm were produced by fibric microbe matrix with particles and were very porous. The composition of the biofilms produced was as follows: water was 92wt%, organic particles roughly 2wt% and clay particles roughly 6wt%. The thermal conductivity was 1.0~1.6kcal/m \cdot c.

Aluminium condenser tubes are required to provide heat transfer and corrosion resistance. The monitoring and control system discussed in this study monitors the performance of condenser tubes through the heat-transfer rate (fouling factor) and the corrosion resistance (cathodic polarization resistance). It then indicates ON or OFF for the operation of sponge ball cleaning and/or ferrous ion injection to control the amount of inside deposit in the tubes to allow both fouling factor and cathodic polarization resistance in the acceptable range (i.e., the "window").

The window, which is the enclosed area on the coordinates with x-axis of fouling factor and y-axis of cathodic polarization resistance, is set from our expertise for condenser tube performance in seawater. This system can be

operated automatically and continuously by means of microcomputer. This study discusses the effectiveness of this system and its application to an actual condenser. This system can be applied to actual power stations, the application is expected life-extension, increasing of efficiency and improvement of reliability of condenser.

目次

	ページ
第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 従来の関連研究の概観	1
1.3 本研究の工学的意義及び応用	2
1.4 本研究の目的及び結果概要	5
第1章 文献	10
第1章 図表	11
第2章 復水器管の障害要因とその対策	13
2.1 緒言	13
2.2 試験方法	14
2.2.1 試験条件	14
2.2.2 試験装置及び試験方法	16
2.2.3 通水試験スケジュール	17
2.3 試験結果	17
2.3.1 銅合金管に関する試験結果	17
2.3.2 チタン管に関する試験結果	22
2.4 考察	24
2.4.1 銅合金管の耐食性に及ぼす各種因子の影響	24
2.4.2 塩素無注入海水中におけるアルミニウム黄銅管の耐食性能 と清浄度及びそれらに及ぼす鉄注入の影響	27
2.4.3 硫酸鉄注入に代わるアルミニウム黄銅管の 保護皮膜生成法	28
2.4.4 アルミニウム黄銅管に代わる耐食材料	29
2.5 結言	30
第2章 文献	31
第2章 図表	32
第3章 初期皮膜育成法と育成後の鉄注入法一	
その1、清浄海水のケース	51
3.1 緒言	51

3. 2	試験方法	51
3. 2. 1	試験条件	51
3. 2. 2	試験装置	52
3. 3	試験結果	52
3. 3. 1	水質	52
3. 3. 2	テスト No. 1	52
3. 3. 3	テスト No. 2	54
3. 3. 4	テスト No. 3	54
3. 4	考察	55
3. 4. 1	初期皮膜最適育成条件	55
3. 4. 2	初期皮膜の防食効果	56
3. 5	結言	57
	第3章 文献	59
	第3章 図表	60
第4章	初期皮膜育成法と育成後の鉄注入法－	
	その2、汚濁海水のケース	64
4. 1	結言	64
4. 2	試験方法	64
4. 2. 1	試験条件	64
4. 2. 2	試験装置	65
4. 3	試験結果	66
4. 3. 1	水質	66
4. 3. 2	テスト No. 1	66
4. 3. 3	テスト No. 2 (耐久試験)	67
4. 3. 4	テスト No. 3 (耐久試験)	68
4. 4	考察	68
4. 4. 1	初期皮膜最適育成条件	68
4. 4. 2	初期皮膜の防食効果	69
4. 4. 3	水酸化鉄皮膜の自然乾燥による剥離 (めくれ)	69
4. 5	結言	70
	第4章 図表	72
第5章	初期皮膜育成法と育成後の鉄注入法－	
	その3、清浄海水、鉄注入点から復水器が遠いケース	78

5. 1	緒言	78
5. 2	試験方法	78
5. 2. 1	試験条件	78
5. 2. 2	試験装置	80
5. 3	試験結果	80
5. 3. 1	水質	80
5. 3. 2	初期皮膜	80
5. 3. 3	耐久試験	82
5. 4	考察	83
5. 4. 1	初期皮膜最適育成条件	83
5. 4. 2	初期皮膜の性状の比較	84
5. 4. 3	薬注時間と初期皮膜の性状	85
5. 4. 4	薬注点からの到達時間と初期皮膜の性状	85
5. 4. 5	鉄濃度、鉄注入絶対量と鉄付着量との関係	86
5. 4. 6	付着物量と熱貫流率との関係	86
5. 4. 7	硫酸鉄溶液への硫酸添加効果	86
5. 4. 8	初期皮膜の防食効果	86
5. 4. 9	初期皮膜育成後の薬注点からの到達時間の影響	86
5. 4. 10	初期皮膜育成後の間欠注入と連続注入との比較	87
5. 4. 11	耐久試験後の皮膜性状の相生発電所との比較	87
5. 4. 12	初期皮膜育成後の鉄皮膜の性状の変化	87
5. 5	結言	88
	第5章 文献	90
	第5章 図表	91
第6章	フジツボ直下の粒界腐食	108
6. 1	緒言	108
6. 2	フジツボの構造と付着形態	109
6. 3	隙間腐食実験	110
6. 4	フジツボ直下での腐食実験	110
6. 4. 1	実験方法	110
6. 4. 2	実験結果	111
6. 5	考察	112
6. 6	結言	114
	第6章 文献	115

第6章	図表	116
第7章	紫外線による付着防止	123
7.1	緒言	123
7.2	室内実験	123
7.2.1	試験装置及び試験方法	123
7.2.2	試験結果	124
7.3	大型飼育槽実験	124
7.3.1	試験装置及び試験方法	125
7.3.2	試験結果	125
7.4	紫外線照射後生残しているフジツボ類に対する紫外線の残存影響	126
7.4.1	試験方法	126
7.4.2	試験結果	126
7.5	モデル水路実験及び大型飼育槽実験	127
7.5.1	試験装置及び試験方法	127
7.5.2	試験結果	127
7.6	考察	128
7.6.1	幼生死亡機構	128
7.6.2	ストレス効果	129
7.6.3	キプリス幼生に対する付着防止効果	129
7.6.4	海洋細菌の殺菌による付着防止	129
7.7	結言	129
	第7章 文献	131
	第7章 図表	132
第8章	汚れ係数簡易測定法	144
8.1	緒言	144
8.2	測定原理	145
8.3	測定装置及び測定方法	146
8.4	実験結果	147
8.5	結言	149
	第8章 使用記号	151
	第8章 文献	152
	第8章 図表	153

第9章	生物皮膜の構造と特性	159
9.1	緒言	159
9.2	試験方法	159
9.2.1	試験条件	159
9.2.2	試験装置	160
9.2.3	分析方法	160
9.3	試験結果	161
9.3.1	生物皮膜の構造	161
9.3.2	生物皮膜の性状	163
9.4	考察	165
9.4.1	生物皮膜の厚さ	165
9.4.2	生物皮膜の構造	165
9.4.3	生物皮膜のみかけ密度	166
9.4.4	生物皮膜の熱伝導率	166
9.5	結言	166
	第9章 文献	168
	第9章 図表	169
第10章	スポンジボール洗浄による汚れ除去	177
10.1	緒言	177
10.2	試験方法	177
10.2.1	試験条件	177
10.2.2	試験装置及び試験方法	178
10.3	試験結果	178
10.3.1	供試アルミニウム黄銅管の汚れの状態	178
10.3.2	ボール洗浄による汚れの除去	179
10.3.3	ボール洗浄による付着物の除去	179
10.3.4	ボール洗浄による分極抵抗値の変化	180
10.4	考察	180
10.4.1	ボール洗浄についての従来知見の確認	180
10.4.2	ボール洗浄について得られた新知見	181
10.5	結言	184
	第10章 文献	185
	第10章 図表	186

第 11 章 防食と防汚の両立	191
11. 1 緒言	191
11. 2 システムの構築	192
11. 3 フィールド実証試験	193
11. 3. 1 試験方法	193
11. 3. 2 試験結果	193
11. 4 結言	194
第 11 章 文献	195
第 11 章 図表	196
第 12 章 結論	201
本研究に関連する著者の発表論文	208
参考論文	210
謝辞	211

第1章 緒論

1.1 はじめに

戦後の火力発電技術の革新は米国からの“新鋭”火力プラントの輸入からスタートした。しかし新鋭火力プラントの輸入は、アルミニウム黄銅復水器管の従来経験しなかった新しい腐食の輸入でもあった¹⁾。その種々の新しい腐食のなかでも最もシビヤな腐食（異常潰食）によって復水器管の漏洩が頻繁に発生し、1年間で100本以上に達した。この異常潰食に対しては原因も不明であり（塩素処理下の富マンガ皮膜形成による腐食と疫学的に突き止められた²⁾のは腐食の発生から20年近く経過してからである）、したがって対策の立てようもなかった。そこで藁にも縋る気持で国外の報文をヒントに硫酸鉄を注入したところ、この異常潰食はぴたりと止まった¹⁾。その後、銅合金復水器管に対する硫酸鉄注入が広がり、銅合金復水器管には必ず硫酸鉄を注入しなければならないような風潮に立ち至った。しかし環境問題がきびしくなり、火力発電所の増設や新設にあたっては地元の自治体と公害防止協定を結ぶようになり、硫酸鉄や塩素の注入がいつ迄可能なのかが問題となってきた。

そこでもう一度原点に立ち返えって硫酸鉄の注入を実施しないときのアルミニウム黄銅管の耐食性を再評価し、塩素を同時に注入しなければどうなるのか、さらに硫酸鉄や塩素に代わる方法はないのかについて検討した。硫酸鉄がアルミニウム黄銅に必ず必要というのならば、前述したような環境問題への対策から、材質的にアルミニウム黄銅に代わる材料とそれら代替材料の防食管理上の問題点について検討することにしたのが本研究を開始するに至った背景である。

1.2 従来の関連研究の概観

アルミニウム黄銅管のもう一つのシビヤな腐食（後年汚染水腐食と命名された）が大都市の河川の下流域に立地する火力プラントで1959年から発生した¹⁾ため、防食研究の主体はそれらの腐食に傾注されるようになり、異常潰食は硫酸鉄注入という対症療法で防食できた¹⁾ので等閑ににふされていた。

復水器管の腐食防食について一番多く発表される「火力発電誌」（後、火力原子力発電誌）にモデルコンデンサを使用した腐食要因と対策要因との組み合わせによる研究結果が始めて発表されたのは汚染水腐食に関するもので、汚染水（人工的に硫化ソーダ注入）と清浄海水との比較を行ったものであった³⁾。その研究では硫酸第一鉄注入はなし、0.003、0.01、0.03 ppm（鉄とし

て)の連続注入、塩素はなしと0.1ppm(残留塩素)とであり、鉄イオン0.03ppmの連続注入は一般的に防食作用を示したが、0.01ppmおよび0.003ppmの注入の効果はほとんど見られなかった。またこの実験においては潰食に対する鉄イオンの効果は従来の実験結果ほどには明白ではなかった。これは主として鉄イオンを含まない海水の水質の変動が大きかったため腐食作用が変動し、鉄イオン注入によっても十分な皮膜生成が行われなかったことによるものと考えられた。

鉄イオン注入量の増大につれて管内面付着物は増加し、清浄度は低下するようになった。

塩素処理0.1ppm(残留塩素)は実用上問題となるほど腐食を促進させることはなく、他方清浄度低下防止にきわめて有効な作用を示した。

その次に発表されたのも汚染水腐食関連であった⁴⁾。

さらにその次に発表されたのは鉄イオンの連続注入と間欠注入との関係であったが、運転中の塩素注入もスポンジボール洗浄も行なわれていない⁵⁾。ただその研究では、同一鉄イオン注入量の場合、連続注入の方が腐食が少ないことが明らかにされている。

1.3 本研究の工学的意義及び応用

火力発電所の事故を機器別に集計した例を図1-1に示す。事故の一番多いのはボイラ本体であるが、二番目に多いのが復水器である。

復水器の事故はほとんどが復水器の漏洩であり、漏洩は冷却水の海水が復水側へ漏洩し、復水の水質が悪化するので、速やかに負荷を半分近くに落として漏洩管を探し出し、施栓をしなければならない。

そのため復水器の腐食は火力発電所の信頼性に与える影響が大きく、その防食は重要な課題である。

したがって復水器管の腐食原因を把握し、それらの個々の要因に対して対策を樹立することは火力発電所の信頼性向上にとって非常に価値があり、本研究結果は清浄海水、汚濁水を使用している日本国内のほとんどすべての火力・原子力発電所の防食に応用可能である。

復水器管の腐食では、いわゆるデポジット・アタックが大きな割合を占めるが、いわゆるデポジット・アタックの根本的対策は発生源対策、即ち大型付着生物の付着防止であり、塩素処理が公害防止協定によって効果ある注入ができなくなった現在、塩素処理に代わる付着防止対策が重要な課題となっている。したがって紫外線による防止技術は塩素処理の代替として海水使用の工場に対して応用可能

である。

復水器の管理としては防食と並んで防汚も重要な項目である。防汚についてはオイルショックを契機としてますますその重要性が認識され始めた。復水器管は運転時間の経過とともに管清浄度はだんだん低下して行く。スポンジボール洗浄

を十分に実施できるチタン管の場合でも、管清浄度を85%で運転している例が多く、これを新管並みの100%に向上することができた場合の経済的メリットを算出してみる。復水器における蒸気温度 (T_s)、即ち飽和蒸気温度、復水器管熱貫流率 (K) との関係式として次式が得られている。

$$T_s = T_{win} + \frac{Q}{C_{pw} \cdot G_w} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{K \pi d_o l}{C_{pw} \cdot G_w}\right]} \quad (1)$$

ここで Q : 冷却管1本当たりの熱負荷 ($kcal/H本$)
 C_{pw} : 冷却水の比熱 ($kcal/^\circ C kg$)
 G_w : 冷却水の質量流量 ($kg/H本$)
 T_{win} : 冷却水の入口温度 ($^\circ C$)
 K : 復水器管熱貫流率 ($kcal/m^2 h^\circ C$)
 d_o : 管外径 (m)
 l : 管長 (m)

真空度は T_s を用いて蒸気表から求める。

表1-1に70万KWの石炭火力設計諸元を示す。この表に示す数値を用いて式(1)を計算する。

$$T_s = 22 + \frac{35604}{1.0 \times 5880} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{K \times 3.14 \times 0.03175 \times 16.172}{1.0 \times 5880}\right]} \quad (2)$$

ただし比熱 $C_{pw} = 1.0 kcal/m^2^\circ C kg$ とする。

管の熱貫流率としては清浄度100%に相当する $K_1 = 2915 kcal/m^2 h^\circ C$ と清浄度85%に相当する $K_2 = 2478 kcal/m^2 h^\circ C$ の二つのケースを用いる。

清浄度100%のときの蒸気温度として $33.00^\circ C$ が得られる。

清浄度85%のときの蒸気温度として $34.27^\circ C$ が得られる。

それぞれの蒸気温度を用いて蒸気表から真空度を求める。

清浄度100%のときの真空度として $722.3 Hg$ が得られる。

清浄度85%のときの真空度として $719.3 Hg$ が得られる。

次に清浄度が85%から100%に増加したときのタービンの出力増加を求める。

タービンの出力増加 ΔA (%) は次式で求められる。

$$\Delta A = \left| \frac{(h_{in} - h_{85}) - (h_{in} - h_{100})}{h_{in} - h_{100}} \right| \times 100 (\%) \quad (3)$$

ここで h_{in} : タービン入口蒸気エンタルピー (kcal/kg)

h_{100} : 清浄度100%のときのタービン排気エンタルピー (kcal/kg)

h_{85} : 清浄度85%のときのタービン排気エンタルピー (kcal/kg)

タービン排気エンタルピーは次式で求められる。

$$\text{真空度 } 718 \leq P \leq 729 \text{ においては } h = 766.20 - 0.2137P \quad (4)$$

$$\text{真空度 } 704 \leq P \leq 718 \text{ においては } h = 730.70 - 0.1643P \quad (5)$$

ここで P : 真空度 (mmHg)

したがって h_{100} は式 (4) に $P = 722.3$ を代入して求める

$$\begin{aligned} h_{100} &= 766.20 - 0.2137 \times 722.3 \\ &= 611.84 \text{ (kcal/kg)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_{85} &= 766.20 - 0.2137 \times 719.3 \\ &= 612.49 \text{ (kcal/kg)} \end{aligned}$$

これらの値と、タービン入口エンタルピー $h_{in} = 811.0$ kcal/kg を式 (3) に代入する。

したがって清浄度を85%から100%に増加させると出力は0.326%増加

$$\Delta A = \left| \frac{(811.0 - 612.49) - (811.0 - 611.84)}{811.0 - 611.84} \right| \times 100 = 0.326 (\%) \quad (6)$$

することになる。

実際には出力を増加させなくとも良いので、出力増にみあっただけ燃料が節約できることになる。

燃料の節減量 ΔC (%) は次式で求められる。

$$\Delta C = (\Delta A / \eta) \times 100 (\%) \quad (7)$$

ここで η = プラント効率 (%)

$\Delta A = 0.326$ を式 (7) に代入する

$$\Delta C = (0.326 / 42.73) \times 100 = 0.76 (\%)$$

0.76 (%) の燃料が節約できる。

燃料の節減費 $\Delta \text{円}$ (円/H) は次式で求められる。

$$\Delta \text{円} = (\Delta C / 100) \times B \times C \quad (\text{円/H}) \quad (8)$$

ここで B : 燃料費 円/t

C : 燃料消費量 t/H

$\Delta C = 0.76\%$ を式 (8) に代入する。

$$\Delta \text{円} = (0.76 / 100) \times 6000 \times 224.8 = 10250 \quad (\text{円/H})$$

1 時間当たり 10,250 円節約できる。

年間負荷率を 70% とすると年間の節減率は $10,250 \times 24 \times 365 \times 0.7 = 6,285$ 万円となる。

したがって、運転しながらの汚れの掃除は非常に大きな価値があるが、運転中の掃除法としてはスポンジボール洗浄しかないのが実情であり、そのスポンジボール洗浄の適正化によって 70 万 KW の石炭火力で極限としては年間 6,285 万円の燃料費が節約できる。

したがってこの極限にできるだけ近付けるようにスポンジボール洗浄の改善をはかることが重要であるが、アルミニウム黄銅管では洗浄しすぎると腐食が発生するので、腐食を発生させない限度内でのスポンジボール洗浄の適正化が要求されており、本研究結果はスポンジボール洗浄装置を有しているすべてのプラントに応用可能である。

しかし管の汚れの簡易な測定法がないと管清浄度の適切な管理に不便であるので、本研究では電気加熱による簡易な測定法を確立した。本研究は復水器管のみならず一般の熱交換器の汚れの測定にも応用できる。

アルミニウム黄銅管の防食皮膜としては鉄イオン注入によって形成させた水酸化鉄皮膜が非常に有効であるが、水酸化鉄皮膜も伝熱上から言うと汚れとなる。したがって防食と防汚と言うお互いに相反する目標をいかに両立させるかが復水器の管理の究極の目標となる。本研究では防食と防汚とを両立させるシステムを構築し、フィールドテストにてそのシステムの有効性を実証した。本システムは復水器のみならずスポンジボール洗浄と鉄注入を併用しているすべての熱交換器に応用できる。

1.4 本研究の目的及び結果概要

以上のような背景のもと、まず復水器管の管理の二大目標である防食と防汚について個別に研究した。

防食に関しては、海水使用の復水器管として広く使用されているアルミニウム黄銅管の防食皮膜としての水酸化鉄初期皮膜の育成法について検討し、良好な初期皮膜育成法を確立したが、水酸化鉄皮膜は汚れを増大させるという弊害をもた

らすことが判明した（図 1-2 参照）。

防汚に関しては、スポンジボール洗浄に取り組み、各種ボールのキャラタリゼーションを行ったが、スポンジボール洗浄は腐食を助長するという弊害をもたらすことが判明した（図 1-2 参照）。

そこで、この防食と防汚と言うお互いに相反するものを両立させることが必要となり、そのためのシステムを構築し実際にテストした。その結果、防食と防汚をとともに最適範囲に抑制できることが明らかになった（図 1-2 参照）。

本研究の結果の概要は次の通りである。

第 2 章では、アルミニウム黄銅は無処理海水中（塩素処理、鉄注入およびスポンジボール洗浄いずれもなし）では十分耐食的であったが、通水開始時期、通水時期および通水停止が腐食の発生に著しく影響する場合のあることが明らかになった。

鉄注入法（硫酸鉄、自然溶出、電解）としては、3 方法とも大差は見られなかった。

10% キュプロニッケルはスポンジボール洗浄下での耐食性が劣っており、今後予想される塩素無注入、スポンジボール洗浄実施という運転条件下において、アルミニウム黄銅の代替材料として必ずしも適当とは言えないことを明らかにした。

チタン管は完全な耐食性を示した。しかし生物汚損の程度がアルミニウム黄銅より大であり、スポンジボール洗浄等の汚れ防止対策が不可欠である。また管板に銅合金を使用する場合には、管板におけるガルバニックアタックが避け難く、陰極防食の採用が必要である。その際チタン管の水素吸収を避けるために、 $-0.5 \sim -0.75 \text{ V vs SCE}$ 程度に電位制御する必要があることを明らかにした。

第 3 章では、通水開始時初期皮膜最適育成条件として次の方法を推奨した。

- ・初期皮膜育成前の細管内面の洗浄：カーボランダムボール洗浄あるいは酸洗浄を行なう必要はなく、製造のままの状態での鉄注入を行えば良い。

- ・塩素処理：鉄注入時の塩素処理は皮膜形成を阻害することがあるので望ましくない。

- ・スポンジボール洗浄：鉄注入時のスポンジボール洗浄は固着性の緻密な皮膜を形成するが、この皮膜がスポンジボール洗浄なしのものより優れているとは言えず、したがってスポンジボール洗浄を行なう必要はない。

- ・鉄注入：鉄 $0.1 \sim 0.5 \text{ ppm} \times 10$ 日間連続注入あるいは $1 \text{ ppm} \times 3$ 日間連続注入が必要である。

第4章では、水酸化鉄皮膜の剥離し易い汚濁海水の初期皮膜最適育成条件として次の方法を推奨した。

- ・事前通水：望ましくない
- ・鉄注入：鉄0.5ppm×3日間連続注入
- ・スポンジボール洗浄：12個／1回、2回／日

第5章では、省エネルギーの要請下、スポンジボール洗浄装置がなく、鉄注入点から復水器迄の距離が長い発電所に対し、十分に最低限の初期皮膜最適育成条件として次の方法を推奨した。

- ・鉄濃度：0.4ppm
- ・硫酸添加：特に必要ない
- ・薬注時間：58時間
- ・塩素処理：なし

本薬注方法では薬注点から復水器への到達時間が60秒でも初期皮膜の育成ができる。

第6章では、水酸化鉄皮膜形成アルミニウム黄銅管に付着したフジツボ直下で発生する粒界腐食について検討した結果、以下の知見を得た。

硫化物汚染水型の腐食であり、腐食発生の過程として、フジツボの死滅→フジツボ殻内での軟体部の分解による溶存酸素の欠乏→嫌気的状態の発生→硫酸塩還元細菌の増殖→ S^{2-} の生成→周殻外層内側底盤縁辺部への S^{2-} の拡散→フジツボ下部をアノード、周殻外側をカソードとする局部電池の形成→アノード部に Cu_2S の生成、が考えられる。

第7章では、フジツボの付着防止方法として紫外線について検討した結果、以下の知見を得た。

紫外線照射によってフジツボ類幼生が死亡することが分った。

フジツボ類幼生の付着を防止するには死亡させるよりも遥かに少ない照射量で良いことを明らかにした。

第8章では、復水器管の汚れ係数の簡易測定法について検討し、以下の知見を得た。

従来の蒸気加熱方式を電気加熱方式に変えることにより、遥かに簡便でかつ実用的に十分な精度の測定が可能であることを実証した。

第9章では、生物皮膜の構造と特性について検討し以下の知見を得た。

生物皮膜は、1年間通水後には、表面は平板状を呈し、あたかも内部構造を隠すために蓋をしたようでもあるが、拡大して観察すると、その表面には多数の穴が存在し、その穴が生物皮膜内への酸素と栄養の拡散を担っていることが分る。生物皮膜には凍結乾燥時に生じたと思われる割れ目や末端での主体部のめくれがあり、割れ目やめくれの隙間を通して内部を見ると、生物皮膜は1年間通水後も糸状微生物を骨格として、それに粒子が付着して立体構造を構築しているが、内部の隙間は長時間通水によってやや少なくなっている。それには桿菌が分泌した細胞外分泌物が桿菌群を包みこんで塊状に成長していることが寄与している。

粒子としては約 $1\ \mu\text{m}$ の細菌が 1.0×10^5 個/ mm^2 以上と最も多く、数 μm の粘土粒子は細菌の約 $1/10$ で、粒径の増加につれて激減する。

隙間に充填している水が生物皮膜の主成分である。

生物皮膜は鉄筋コンクリートのビル（ただし床の抜けた）にたとえることができ、柱の鉄筋は糸状微生物、コンクリートは粘土粒子および桿菌とその細胞外分泌物に相当する。そしてビルの空間に相当するところには水が充満している。

生物皮膜の厚さは、1年間通水後 $0.3 \sim 0.6\ \text{mm}$ の厚さ、熱伝導率は $1 \sim 1.6\ \text{kcal}/\text{m}^\circ\text{C}$ と算出される。

生物皮膜を超音波分散させても再び凝集する能力が強い。これは細胞外分泌物の凝集能力によるものと考えられる。

第10章ではスポンジボール洗浄に関して、以下の知見を得た。

スポンジボールは付着物のうち、生物皮膜成分をより良く除去し、粘土粒子もより良く除去し、水酸化鉄を濃縮させる。また、少数個のボール通過によって付着物は薄くなるが、緻密となるため分極抵抗値を上昇させることを明らかにした。

運転期間中、中硬質での洗浄回数が少な過ぎて、いったん取り残して硬質になってしまった水酸化鉄皮膜に対しては、その後同じ中硬質を用い個数を増して繰り返し洗浄しても水酸化鉄皮膜は除去しきれず、熱貫流率の低下率を 10% 以下にまで回復させるのは不可能なことが判明した。

カーボランダムボールは腐食を発生させる恐れの大いことを再確認したので、中硬質で残留した付着物の除去にはグラニュレートボールが適しており、ポリッシングボールも付着物の性状等によっては検討する価値のあることを明らかにした。

グラニュレートボールは、伝熱性能の回復はカーボランダムにほぼ匹敵しているが、ハイドロタルサイトを残存させるため、分極抵抗値の低下は小さく、安心

して使用できる。ポリッシングボールは中硬質ボールに代えて通常時に使用すると、汚れ抑制効果は中硬質ボールよりも優れており、ボールの値段を考慮してもメリットはあると推察される。

今回の試験結果から、外径25.4mm、肉厚1.245mmのアルミニウム黄銅管のスポンジボール洗浄の最適化に関して次の方法を推奨した。

通常時、中硬質26mmφよりも25mmφの方がやや伝熱性能の回復が良い。

真空度低下時、カーボランダムボールは腐食発生の点で望ましくない。伝熱性能の回復力がカーボランダムボールにほぼ匹敵し、しかも分極抵抗値の残存の大きいグラニューレートボールが適当である。グラニューレートボールの大きさとしては、熱貫流率の回復が良く、磨耗のより小さい24mmφを使用を推奨した。残留物の硬質化がそれほど進んでいない場合には、値段の安いポリッシングボール26mmφの使用が妥当である。

第11章では、オンラインでリアルタイムに耐食性能と伝熱性能とをモニタリングできることが分かった。その結果、タイムラグなしに“最適状態”にもっていくためのアクションを取ることができた。

復水器管の耐食性能のパラメータとしての分極抵抗値と伝熱性能のパラメータとしての管清浄度を、“窓”と称する最適範囲に制御できることが分かった。本システムを実機に適用可能であることが明らかになった。また本システムを実機に適用することにより、復水器性能を改善し、復水器の信頼性を向上させ、復水器管の寿命を延し、最終的には発電所の運転経費を低減させることができる。

第1章文献

- 1) 佃俊雄、川辺允志：火力原子力発電、25、985 (1974)
- 2) 佐藤史郎、大川睦：火力原子力発電、26、671 (1975)
- 3) 安井恒政、山口誼、風間公一、佐藤史郎、野世溪精：火力発電、22、316 (1971)
- 4) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、小木曾昭夫：火力発電、23、207 (1972)
- 5) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、24、375 (1973)

表1-1 橋火力設計諸元

主蒸気エンタルピー	3.395.7KJ/Kg	811.0 kcal/kg=h ₁		
設計真空度 (設計排気温度)	722mmHg			
設計水温	22°C=Tw _{in}			
復水器	長さ	16.172m = ℓ		
	本数 (本)	16.104(0.5t) 2.156(0.7t) 合計18260		
	径 (外径)	31.75mm(厚:0.5or0.7mm) 0.03175m = do		
設計伝熱量	0.000414 × 10 ³ KW/本	35604Kcal/H本=Q		
設計循環水量	1.790m ³ /min			
伝熱面積	29.290m ²			
設計管清浄度	90%			
復水器管の熱貫流率	0.5t	3.408.5W/m ² K	2931kcal/m ² h	平均2915 Kcal/m ² h=K ₁
	0.7t	3.250.3W/m ² K	2795kcal/m ² h	
循環水量 (1本当)	0.098m ³ /min	5880Kg/H本=Gw		
設計熱効率	プラント熱効率:42.73%(Bo89.59%, T47.8%)=η			
燃料消費量 (湿炭)	224.8ton/H=C			
燃料発熱量 (水ベース/乾ベース)	7.020/6.790 kcal/kg(乾州炭)			
燃料費 (円/ton)	豪州炭 (着棧ベース) 約6.000円/t=B			
負荷率	約70%			

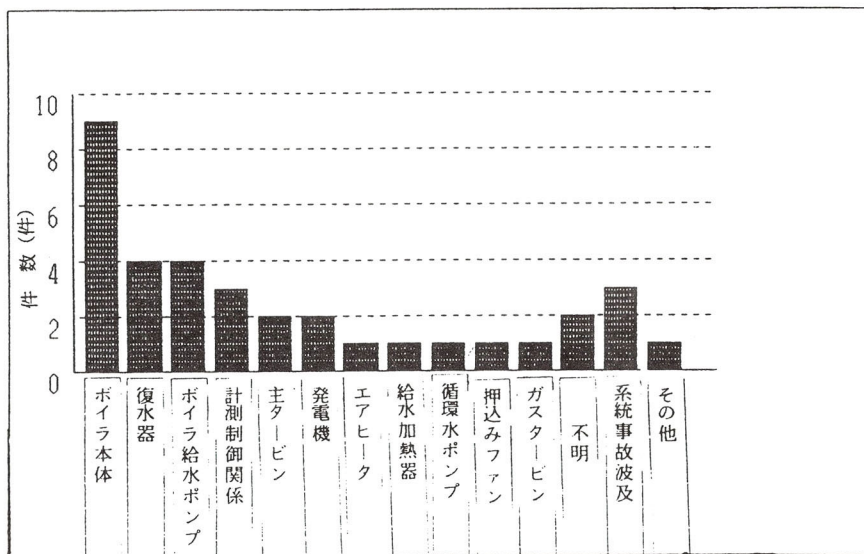


図1-1 火力発電所事故件数の機器別内訳 (1982年度)

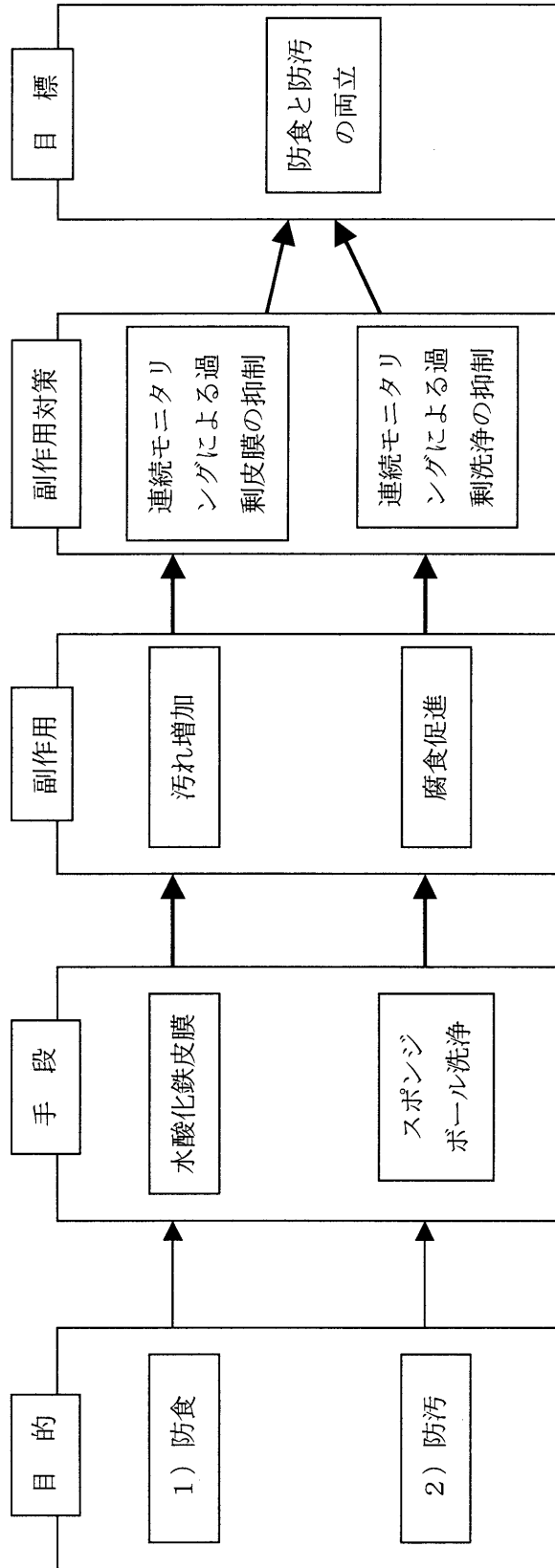


図 1 - 2 復水器管の管理

第2章 復水器管の障害要因とその対策

2.1 緒言

海水を冷却水として使用する火力発電所では戦前から専ら銅合金が用いられ、戦後は専らアルミニウム黄銅が用いられてきたが、戦後になって今迄に経験しなかったような腐食が発生するようになった。

戦後水処理としては生物汚れ対策としての塩素処理が採用されたが、その銅合金に対する影響については不明であった。他方異常潰食対策として藁にも縋るような気持ちで明確な根拠なしに鉄注入が採用されたが、鉄注入の効果については不明であった。

このような状況下で、水処理（塩素や鉄の注入）を何ら実施しない時のアルミニウム黄銅の耐食性と清浄度を再評価するという原点に立ち帰り、これらに及ぼす各種因子の影響という観点から鉄注入、塩素処理あるいはスポンジボール洗浄（以下S B洗浄と記す）等について検討し、さらにアルミニウム黄銅に代わる耐食材料について検討することが必要であると考えた。

したがってこの研究の主たる目的は次の三つである。

- 1) 水処理（塩素や鉄注入）しない清浄海水中におけるアルミニウム黄銅の耐食性と清浄度およびこれらに及ぼす各種因子の影響について
- 2) 硫酸鉄注入に代わるアルミニウム黄銅の保護皮膜生成法について
- 3) アルミニウム黄銅に代わる耐食材料、特に水処理を必要としない材料について

1) の問題に関連して、S B洗浄の影響、インレットアタックおよび固形物の詰まりによる局部潰食（この潰食は俗にデポジットアタックと呼ばれており、正確な表現ではないが、以下そう呼ぶこととする）についても検討することが必要である。特にS B洗浄は塩素処理に代わる管内面の汚れ低減法として有力なものと思われるが、アルミニウム黄銅の耐食性が保護皮膜に依存していることから、洗浄頻度が過度になれば潰食の発生を引き起こすことが知られている¹⁾。これまで洗浄頻度に関する検討は、塩素処理を行なった清浄海水中²⁾あるいは汚染海水中³⁾で行われたものであり、塩素無注入の海水中では行われていない。

一方、インレットアタック¹⁾およびデポジットアタック¹⁾はアルミニウム黄銅の典型的な潰食として知られており、鉄注入による保護皮膜強化が行なわれない場合には、さらに重要な問題となることも考えられる。

2) については薬品注入によらない鉄注入法と管内面に予備皮膜を付着させておく方法とが有力であろう。前者については鉄片の腐食を利用した自然溶出法および電気分解により鉄片から強制的に鉄を溶出させる電解法⁴⁾が考えられており、

電解法は一部のプラントで既に実用化されている。一方、後者については比較的濃厚な鉄イオンを短期間注入して、予め水酸化鉄皮膜を付着させておく方法⁵⁾および管内面にペイントを塗布しておく方法⁶⁾が考えられており、いずれもモデルコンデンサテストあるいは実機プラントにおけるフィールドテストによりその防食効果が試験されている。以上のような保護皮膜生成法は、硫酸鉄注入が廃止される場合を考慮して検討しておくことが重要と思われる。

3) については、米国において海水用復水器管として高い信頼を得ている

10%キュプロニッケルおよび既に空気冷却部に少なからず使用されているチタンが有力であると思われる。しかしいずれの材料にも各々固有の問題点があり、それらについて検討することが必要である。すなわちキュプロニッケルについては、アルミニウム黄銅と同様にインレットアタック、デポジットアタック、SB洗浄下での潰食および塩素無注入海水中における内面の汚れ等について検討することが必要である。一方、チタンについては、管内面の生物汚損、銅合金管板に対するガルバニック作用および陰極防食による水素吸収等の問題について明らかにしておくことが必要である。なお後二者の問題については、既に人工海水を用いて検討がなされている⁷⁾が、さらに天然海水を用いて検討しておくことが必要である。

2.2 試験方法

2.2.1 試験条件

試験に採用した要因およびその水準を一括して表2-1に示す。要因選定および水準設定の理由を以下に簡単に述べる。

1) 管材質：アルミニウム黄銅管 (JIS H3632 BsTF2-0)、10%キュプロニッケル管 (JIS H3635 CNTF1-0)、溶接チタン管 (JIS H4631 2種) の3種とした。管の外径は25.4mm、肉厚は銅合金で1.245mm、チタンで0.5mmである。

2) 管内面予備皮膜：通水皮膜は鉄イオン0.1ppmを連続注入した海水を10日間通水することにより作成した。供試管の予備皮膜としての付着物量は0.95~1.34mg/cm²であり、汚れ係数は0.64~0.87×10⁻⁵ m²h°C/kcal (熱貫流率低下率2.0~2.6%)であった。なお10日間の通水皮膜作成期間中に、供試管は1.36~2.72mg/cm²の腐食量を示した。

ペイント皮膜は酸化鉄を含むアルキド樹脂塗料を溶剤で希釈し、スプレーガンにより塗布した。塗布量は2~3mg/cm² (膜厚約10μm) を目標とした。得られた供試管のペイント塗布量は1.57~2.87mg/cm²、汚れ係数は1.8~2.0×10⁻⁵ m²h°C/kcal (熱貫流率低下率5.3~5.9%)であった。

3) 塩素処理：注入塩素量は実機プラントの処理条件に近いことも必要であるが、残留塩素の監視と制御が容易であることと腐食に及ぼす影響が現れ易いことを重視し、試験管出口で残留0.2 ppm連続注入という水準を選んだ。この水準は貝類の付着を完全に防止するために必要な処理条件でもある¹⁾。

4) 鉄注入法：鉄注入法は硫酸鉄法、自然溶出法および電解法の3種とした。鉄注入条件として0.01~0.03 ppm連続注入というものが提示されている⁸⁾。

今回の試験では防食効果を有すること、管内面の汚れを極力増大させないこと、他の因子の影響を隠してしまわないことを考慮して、0.01 ppm連続注入という条件を選んだ。

5) SB洗浄：SB洗浄の頻度15~20個/H×8H/5日であっても銅合金管に潰食が生じるという報告がある²⁾。この点を考慮し、今回の試験では10個/1回/週という低頻度を設定した。チタン管についても同じ頻度である。なお実際に洗浄するに当たっては、所定の個数に達するまで5分おきにボールを1個ずつ投入することにした。

6) 流速：銅合金管の場合は、通常的设计流速に近い2.0 m/s（アルミニウム黄銅管、10%キュプロニッケル管のレイノルズ数は 4.6×10^4 、チタン管のそれは 4.9×10^4 ）を採用した。チタン管の場合は、管内面の生物汚損に及ぼす流速の影響を調査するために、1.0、1.5、2.0および2.5 m/s（レイノルズ数は 2.4×10^4 、 3.7×10^4 、 4.9×10^4 および 6.1×10^4 ）の4種とした。

7) 管板材質：銅合金管の場合は、一般的に用いられているネーバル黄銅とした。チタン管の場合、ガルバニックアタック感受性を考慮し、ネーバル黄銅とアルミニウム青銅（ASTM、Alloy DおよびE）とした。

8) 陰極防食：復水器水室には一般に陰極防食が施されており、電位降下に伴うチタン管の水素吸収が経験されている。水素吸収の生じる臨界電位は、理論的には-0.47または-0.71 V vs SCE（以下すべてSCE表示で記す）であるとされているが、実験室的には、研究者によって-0.7⁸⁾、または-1.2 V⁹⁾とくい違っている。したがってチタン管を使用した場合に、銅合金管板のガルバニックアタックを防止し、かつ水素吸収の生じないような最適の防食電位を明らかにすることが重要である。この試験では防食電位として、水室内の照合電極を用いて測定した電位すなわち管端部分の電位を-0.50、-0.75および-1.00 Vに設定した。

表2-1に示した要因および水準のうち、銅合金管については要因A~Gを組み合わせると合計96種、チタン管についてはE~Iを組み合わせると合計24種の試験を行なった。組合せの方式を次に示す。

銅合金管： $(A_1 \times B_1 \sim_3 + A_2 \times B_1) \times C_1 \sim_2 \times D_1 \sim_4 \times (E_1 \times F_1 \sim_2 + E_2 \times F_1) \times G_3$

チタン管： $(E_1 \times F_1 \sim_2 + E_2 \times F_1) \times G_1 \sim_4 \times H_1 \times I_1 \times E_1 \times F_1 \times G_3 \times H_1 \sim_3 \times I_1 \sim_4$

2. 2. 2 試験装置及び試験方法

2. 2. 2. 1 試験装置の概要

試験装置の概略を図2-1に示す。使用海水は関西電力（株）多奈川発電所取水口のバースクリーンの前で水面下1～2mの深さから汲み上げられ、架台上に設置された12個の海水処理水槽に分配され、そこで水処理（塩素処理、鉄注入）が行われた後、海水は地上に設置された水室（図2-2）に入り、ここで水平方向に向きを変えて試験管内に流入する。海水処理水槽の容量は各々120lであって、海水の水槽内滞留時間は平均30秒程度であった。固形異物の流入防止のために、取水部および処理水槽出口部にそれぞれ網目10mmおよび5mmのストレーナを設置した。また使用海水中に鉄が付加されることを避けるために、ストレーナ、ポンプ、水槽、配管およびパイプ等の材質は、ステンレス鋼、チタン、黄銅あるいは硬質塩ビとした。

2. 2. 2. 2 鉄注入法

鉄の自然溶出は、所定の表面積を有するSS41相当の鋼板を処理水槽に浸漬することにより行なった。鋼板の所要面積は、鋼板が $0.5\text{mm}/\text{y}^{10}$ の速度で腐食し溶出するものとして算出した。なお用いた鋼板の腐食速度は、浸漬後1週間程度は約 $0.5\text{mm}/\text{y}$ であることを確認した。このことを考慮して、この試験においては鋼板を1週間ごとに酸洗し、常に新しい金属面が露出するようにした。鉄の電解は、100mmの間隔で固定したSS41相当の鋼棒（ $10\text{mm}\phi \times 150\text{mm}l$ ）2本を処理水槽内に浸け、これを電極として直流定電流電源により通電することにより行なった。電解電流は、電流効率を100%として所要鉄量から算出した（処理水槽1個当たり、すなわち試験管4本当たり 0.115A ）。なお通電時の電解電圧は1～2Vであった。

2. 2. 2. 3 分極曲線の作成

図2-2に示すように陽極（鉛-銀合金棒）および基準電極（亜鉛棒；海水中での自然電位約 -1.05V ）を設置し、ポテンショスタットを用いて試験管を階段状に陰分極させ、その時に流れる電流値を読みとり、電位対電流曲線（見掛けの陰分極曲線）を作成した。この見掛けの陰分極曲線において自然電極電位から -0.2V だけ分極させた時の電流値を読みとり、これを見掛けの管内面積 180cm^2 （管長 250mm に対応）で除し、得られた値を防食電流密度とした。

2. 2. 2. 4 陰極防食の方法

チタン管および管板の陰極防食には図 2-3 に示す装置を用いた。すなわち硬質塩ビ製の水室にチタン管と管板を組み込み、鉛-銀合金棒を陽極に、管と管板を陰極にして定電圧直流電源により通電した。管端部の電位を基準電極により適宜（1回/週程度）測定し、設定電位になるように可変抵抗を用いて調整した。

2. 2. 2. 5 ガルバニック電流の測定

チタン管と管板の間のガルバニック電流は、図 2-3 の装置を若干改良して測定した。すなわちチタン管と管板を絶縁しておき、この間を 0.5~1.0 Ω の既知抵抗を介して接続する。抵抗の両端の電圧降下を微小電圧計にて測定し、その値から流れている電流を算出した。またこの場合の電位およびチタン管と管板を絶縁した場合の両者の単独電位も同時に測定した。

2. 2. 3 通水試験スケジュール

通水試験スケジュールを表 2-2 に一括して示す。

2. 3 試験結果

2. 3. 1 銅合金管に関する試験結果

2. 3. 1. 1 内面付着物の状況

全試験期間を通じて、（1）塩素処理は生物皮膜等の付着を抑制し、またまれには水酸化鉄皮膜の付着を抑制する、（2）鉄注入は茶褐色の水酸化鉄皮膜を形成する、（3）S B 洗浄は生物皮膜および水酸化鉄皮膜等の付着物を除去する、という傾向が認められた。

付着物の状況は下記の三つの期間によりやや異なっていた。それぞれの期間における特徴を以下に述べる。

第 1 期：1973 年 6 月～9 月

生物皮膜等の付着物が多く、塩素処理や S B 洗浄を実施した場合にも薄い付着物が見られた。また塩素処理を実施した場合にも 6～7 月に通水した管に限り黒褐色皮膜が付着したが、この皮膜は赤潮の発生期間中（7 月）に付着したものである。

第 2 期：1973 年 10 月～74 年 3 月

全般的に生物皮膜等の付着物が極めて少なかった。鉄注入を実施しない場合には金属地肌を露出していた。一方、鉄注入を実施した場合にも、塩素処理あるいは S B 洗浄を実施することにより付着物はほとんど見られなくなっていた。特にキュプロニッケルにおいては S B 洗浄の影響が極めて顕著であった。

第 3 期：1974 年 4 月～6 月

生物皮膜等の付着物が少し多かった。しかし S B 洗浄あるいは塩素処理を行った場合には付着物が多少少なく、特にいずれかの処理を実施し、かつ鉄注入を行

わない場合には金属地肌を露出していることが多かった。また第2期と同様にキュプロニッケルはS B洗浄を行った場合、付着物が全く認められないことが多かった。

12カ月通水管（Run 19：上記の第1、2、3期を通じて通水したもの）の付着物の状況は、アルミニウム黄銅および通水皮膜管において同様な様相を呈しており、その特徴は試験条件に応じて次のようであった。

1) 「塩素処理なし、S B洗浄なし」：鉄無注入管には生物皮膜のみが付着しているが、鉄注入管にはそれ以外に茶褐色皮膜が付着していた。鉄注入法による差異は認められなかった。皮膜の局所的な剥離が見られたが、その部分は光沢のない黄色の地肌を呈していた。

2) 「塩素処理なし、S B洗浄あり」：生物皮膜の付着はほとんど見られず、鉄注入の有無にかかわらず、黒味を帯びた茶褐色皮膜が付着していた。ただし皮膜の剥離部も多く見られ、その部分では光沢のない金属地肌が露出している場合が多かった。

3) 「塩素処理あり、S B洗浄なし」：生物皮膜の付着は見られなかったが、鉄注入管にはいずれも黄褐色の付着物がほぼ一様に付着していた。局所的に付着物の剥離が見られ、その部分は白色あるいは白黄色を呈しており、先に述べた塩素無注入管の下地の色、すなわち金属地肌とは著しく趣を異にしていた。鉄無注入管では黒紫色付着物が付着していた。これは前述の1973年7月の赤潮発生期間中に形成された付着物が残存したものと思われた。

4) 「塩素処理あり、S B洗浄あり」：鉄注入の有無にかかわらず付着物の大半が剥離し、潰食の発生が見られ、その部分は黄色の金属地肌あるいは薄い褐色を呈していた。残存付着物は黒褐色あるいは黒紫色であった。

12カ月間通水したペイント管については、ペイントの剥離、フクレ等も一部に見られたが、大部分のペイントは付着していた。付着物の色調はアルミニウム黄銅と類似していたが、塩素処理なしの管の生物皮膜付着量はアルミニウム黄銅より多いように見受けられた。

キュプロニッケルについてもアルミニウム黄銅とおおむね類似していたが、付着物の色調が全般に黒味を帯びていた。

2. 3. 1. 2 管中央部の腐食状況

1) アルミニウム黄銅

付着物除去後の内面状況は塩素処理、S B洗浄等の試験条件の影響だけでなく、通水時期の影響を強く受けていた。すなわち各Runを通じ、塩素処理なし、S B洗浄なしという条件下では潰食が見られず、極めて健全な状態にあったが、塩素処理ありの第2、3期通水管に顕著な潰食が見られる場合が多く、S B洗浄

の実施がこれを助長する傾向にあった。このような関係をまとめると表 2-3 のようであった。通水時期および試験条件による腐食発生傾向の差異は、前述の付着物の状況の差異とよく対応していた。すなわち付着物がほとんど見られない時期および条件においては明瞭な潰食が発生し、逆に付着物が見られる時期および条件においては腐食が発生しなかったものと思われる。

図 2-4 に 1 カ月通水管の腐食速度を示す。腐食速度は塩素処理の実施により増大し、S B 洗浄の実施によってもやや増大していた。この腐食速度の増大は 1973 年 9 月から 1974 年 1 月までの期間（ほぼ第 2 期にあたる）において顕著であった。

図 2-5 に 3、6 および 9 カ月通水管の腐食量を示す。腐食量は塩素処理の実施により増大し、S B 洗浄の実施によりわずかに増大し、両処理を併用した場合は大幅に増大する傾向が認められた。また腐食量の増大の度合は通水時期により異なっており、例えば 3 カ月通水管の場合、第 1 期、第 3 期、第 2 期の順に腐食量が増大する傾向にあった。

図 2-6 に腐食量、図 2-7 に最大腐食深さの経時変化を示す。第 1 期に通水を開始した場合、第 2 期および第 3 期においても、塩素処理ありかつ S B 洗浄ありという条件でのみ潰食が発生しており、第 1 期の腐食発生傾向がそのまま継続していた。一方、第 2 期に通水を開始した場合、S B 洗浄の有無にかかわらず塩素処理ありという条件下で潰食が発生しており、第 2 期および第 3 期の特色が明瞭に現れていた。このように比較的長期間通水した場合、腐食発生傾向は通水を開始した時期の影響を大きく受けていた。

図 2-8 に腐食量と鉄注入法の関係を示す。鉄注入により腐食量の減少の見られない場合が多いが、第 2、3 期に通水した試験では鉄注入による防食効果の見られる場合があった（Run 15、20、21、22）。その場合、3 種の鉄注入法のうち電解法が良好な結果を示す場合が多かった。一方、腐食深さにおいて鉄注入効果が認められるのは Run 19 のみで、塩素処理および S B 洗浄を併用した場合の最大腐食深さは、鉄注入により 0.30 mm から 0.20~0.22 mm まで減少していた。

2) ペイント管

ペイント管（Run 1、4、8、13、19）の中央部にはペイントの剥離も一部に見られたが、いずれの条件においても明瞭な腐食が発生していなかった。

3) キュプロニッケル

付着物除去後の内面状況は、アルミニウム黄銅同様試験条件と通水時期の影響を強く受けていた。特に第 2、3 期において S B 洗浄による潰食の発生が明瞭に見られた。このような関係をまとめると表 2-4 のようであった。腐食発生状況

は、アルミニウム黄銅同様付着物の状況とよく対応していた。

図 2-9 に 1 カ月通水管の腐食速度を示す。腐食速度は S B 洗浄の実施により増大する場合があったが、塩素処理の実施によってはさほど増大しなかった。両処理を併用した場合には、アルミニウム黄銅と同様に腐食速度が最も大きかった。

図 2-10 に 3、6 および 9 カ月通水管の腐食量を示す。腐食量は通水時期により異なっており、第 1 期に通水を開始した場合にはすべての試験条件下で軽微であったのに対し、第 2、3 期に通水を開始した場合には試験条件によっては、特に S B 洗浄下で、著しく増大した。塩素処理のみによる影響がさほど大きくない場合が第 2、3 期においても見られた。

図 2-11 に腐食量、図 2-12 に最大腐食深さの経時変化を示す。第 1 期に通水を開始した場合、最初の 1 カ月のみは比較的大きな腐食量を示したが、その後は第 2、3 期においてもほとんど腐食量は増大しなかった。一方、第 2 期（1 月）に通水を開始した場合、第 2、3 期を通じて大きな腐食量を示し続けることがあった。

図 2-13 に腐食量と鉄注入法の関係を示す。鉄注入により腐食量が減少する傾向も認められるが、その程度はわずかであり、防食効果はほとんどないものと思われた。

2. 3. 1. 3 インレットの腐食状況

図 2-14 にインレットにおける腐食深さを示す。第 1 期に通水を開始した R u n 4 においてアルミニウム黄銅および予備皮膜管は、塩素処理を実施した場合にのみ腐食が生じ、キュープロニッケルにはほとんど腐食が生じなかった。

第 2 期に通水を開始した R u n 20 においては、銅合金は塩素処理の有無にかかわらず比較的大きな腐食深さを示した。ただし腐食発生の度合は、塩素処理を実施した場合のほうが圧倒的に大きかった。また各材料別に腐食深さを比較すると、アルミニウム黄銅が極端に大きく、キュープロニッケルは小さい。

以上のインレットアタックに対して鉄注入はほとんど抑制効果を示さなかった。

2. 3. 1. 4 インレットの分極特性

1) アルミニウム黄銅：図 2-15、16 に防食電流密度の経時変化を示す。R u n 4 においては通水開始 9 日目に通水が停止し、その後 10 日間乾燥状態にあったが、この間に防食電流密度が大幅に減少した。

防食電流密度はその後徐々に減少する傾向が見られたが、塩素処理を実施した場合には防食電流密度が十分に小さくならなかった。

R u n 20 においては防食電流密度が徐々に小さくなったが、十分に小さくはならなかった。塩素処理を実施した場合にはその進行が遅くなった。このような塩素処理の影響は、インレットにおける腐食の発生密度とよく対応していた。ま

た防食電流密度は電解法によって鉄注入した場合（塩素処理なし）に最も小さかったが、他の方法で鉄注入した場合には無注入の場合とほぼ同程度であった。

2) キュプロニッケル：図2-17、18に防食電流密度の経時変化を示す。Run 4においてはアルミニウム黄銅と同様に初期の通水停止期間中に防食電流密度が大幅に低下し、その後は徐々に減少する傾向が見られた。アルミニウム黄銅と異なり、塩素処理を実施した場合にも防食電流密度が小さくなった。Run 20においては防食電流密度は徐々に小さくなったが、塩素処理を実施した場合には減少しにくい傾向にあった。このような塩素処理の影響は、インレットにおける腐食の発生密度とよく対応していた。

2. 3. 1. 5 デポジット取付部の腐食状況

図2-19にデポジット取付部における最大腐食深さを示す。潰食の深さは貝がら振動デポジットによるものが最も大きく、ビニール帯振動デポジット、貝がら固定デポジットの順に減少していた。試験管の各材質および各表面状態における潰食深さを比較すると、アルミニウム黄銅および通水皮膜管が最も大きく、キュプロニッケルがこれに次いでいた。また以上のデポジットアタックに対して、塩素処理および鉄注入はほとんど影響を及ぼしていなかった。

2. 3. 1. 6 内面の付着物量

図2-20、21にアルミニウム黄銅およびキュプロニッケルの1カ月通水管の付着物生成速度を示す。塩素処理により両材料の付着物生成速度は減少する場合と減少しない場合とがあった。SB洗浄あるいはSB洗浄と塩素処理との併用により付着物生成速度が低減した。塩素処理なし、SB洗浄なしの条件下における生物皮膜の付着速度に相当すると思われる値は、74年1～4月において小さかった。

図2-22～24にアルミニウム黄銅、ペイント管およびキュプロニッケルについて付着物量の経時変化を示す。塩素なし、SB洗浄なしという条件下においては付着物量が漸増し、12カ月間の通水により銅合金管の場合 8 mg/cm^2 に、ペイント管の場合約 16 mg/cm^2 に達した。このようにペイント管の付着物量が極端に大きいことから、逆に生物皮膜等の付着に対して銅イオンが抑制効果を有していることが推測された。一方、塩素処理あるいはSB洗浄を実施した場合には、各材料の付着物量が増大せず、12カ月通水後においても $2\sim 3\text{ mg/cm}^2$ 以下であった。

図2-25にRun 19（12カ月通水管）における付着物量と鉄注入法の関係を示す。鉄注入により付着物量は増大する傾向があったが、塩素処理、SB洗浄の単独あるいは同時実施の場合にはその増加量はわずかであった。

図2-26、27にアルミニウム黄銅およびキュプロニッケルについて腐食速度

と付着物量の関係を示す。いずれの合金についても第2、3期に通水を開始した場合（Run 16、20、21）には腐食速度が付着物量に依存し、一方、第1期に通水を開始した場合（Run 8、13）には依存しないという関係が見られる。すなわち前者においては付着物量が 3 mg/cm^2 以上の場合、腐食速度は $0.01\sim 0.02\text{ mm/y}$ と小さいが、付着物量が 2 mg/cm^2 以下の場合には $0.10\sim 0.15\text{ mm/y}$ という大きい腐食速度を示す場合がある。後者においては付着物量にかかわらず腐食速度が $0.01\sim 0.02\text{ mm/y}$ と小さい。以上のことから銅合金は $2\sim 3\text{ mg/cm}^2$ 以上の付着物量を有していれば、ほぼ安定した耐食性を示すものと思われた。

2.3.1.7 伝熱特性

図2-28に12カ月通水後の汚れ係数を示す。塩素処理およびSB洗浄を行わない場合には、ペイント管およびキュプロニッケルの汚れ係数が大きいことが注目された。また鉄注入により汚れ係数は増大していた。一方、塩素処理あるいはSB洗浄を実施した場合、汚れ係数は大幅に低下していた。

図2-29に汚れ係数と付着物量の関係を示す。両者の間に高度の相関性が見られた。同一付着物量に対する汚れ係数を比較すると、キュプロニッケルが最も大きく、ペイント管がこれに続き、アルミニウム黄銅および予備皮膜管が最も小さかった。

2.3.1.8 付着物の組成

Mnは1973年6月（第1期）より通水した場合（Run 4, 8, 13, 19）に限り、塩素処理実施下において3~4%と多かった。（その他においては0.2~0.8%であった。）このようにMnが多いのは、1973年7月の赤潮発生時に付着した黒褐色スケールが残存していることによるものと思われた。一方、銅および鉄は全般的に塩素処理を実施した場合に多かった。ただし塩素処理を実施しなかった場合、形成された付着物量は多量の生物皮膜を含むために、金属元素の分率が小さくなったことも考えられる。このような観点に基づき、Run 4、13および19について、ここの試験管の付着物量および付着物の組成から、金属元素の付着絶対量（ mg/cm^2 ）を算出してみた。重量%で表した場合、先に述べたと同様に塩素処理を実施すると金属元素分率が大きかった。一方、絶対量で表した場合、Mn量はRun 4および13においては塩素処理を実施すると多い傾向にあったが、その傾向はRun 19において顕著でなくなっていた。鉄量は鉄注入を実施した場合に多かった。しかし鉄注入と同時に塩素処理を行った場合には、塩素処理を実施しなかった場合より鉄量が少なかった。

2.3.2 チタン管に関する試験結果

2.3.2.1 内面生物汚損

1) 内面状況：SB洗浄を実施しない場合、管内には生物皮膜が付着し、低流速（1.0、1.5 m/s）においてはフジツボやムラサキイガイが多量に付着することがあった。特に流速1.0 m/sの場合1974年6月はじめにムラサキイガイが管全長の内面を閉塞し、海水が流れなくなった。一方、SB洗浄を実施した場合には、これらの付着物が大幅に少なくなっており、薄い生物皮膜状の付着物が見られるのみであった。

なおSB洗浄部、インレットおよびデポジット取付部などあらゆる条件下で、腐食の痕跡は全く認められなかった。

2) 付着物量：図2-30に付着物量の経時変化を示す。SB洗浄を実施しない場合、付着生物は漸増し、また低流速ほど付着物量が多い傾向にあった。なお流速1.5および2.0 m/sの場合、12カ月目に付着物量が大幅に小さくなったが、その原因は生物皮膜の成長過大による脱落であることが実証されている¹²⁾。

2.3.2.2 管板のガルバニックアタック

1) チタン管および管板の電位：図2-31にチタン管と管板の各々単独の電位および両者を接触させた場合の電位の経時変化を示す。チタン管単独の電位は、通水当初0~-0.1 Vであるが、通水日数の経過に伴いnobleな方向に移行し、最終的には+0.4 V程度になった。一方、管板の電位は、ネーバル黄銅の場合-0.2~-0.4 V、Alloy Dの場合-0.2~-0.3 V、Alloy Eの場合0.0~-0.3 Vとチタン管に対してless nobleであり、チタン管との電位差は0.3~0.7 Vであった。また管と管板を接触させた場合の電位は-0.3~+0.2 Vであり、管板の電位はチタン管との接触により0.1~0.5 V nobleな方向に引き上げられて（陽分極して）いた。

2) ガルバニック電流：図2-32にチタン管と管板を接触させたときのガルバニック電流の経時変化を示す。ガルバニック電流はネーバル黄銅の場合に最も大きく、Alloy D、Eの場合はその1/5~1/3程度であった。各測定値を単純に加算平均し、それより管板の腐食率を求めると表2-5のようである。

3) ガルバニックアタックの状況：図2-33に管板の腐食深さから算出した腐食速度を示す。ガルバニックアタックの速度はRunにより異なっているが、傾向としてネーバル黄銅が最も大きく、Alloy Dがこれに続き、Alloy Eが最も小さかった。このような傾向はガルバニック電流における傾向とよく一致していた。

またチタン管との接触により発生した腐食の形態は、ネーバル黄銅の場合はほぼ完全な脱亜鉛腐食であり、Alloy D、Eの場合極くわずかな脱アルミニウム層を伴った全面腐食であった。一方、管板をチタン管と接触させなかった場

合、あるいは陰極防食（防食電位： $-0.50 \sim -1.00 \text{ V}$ ）を実施した場合には、図2-33から明らかなように管板に顕著な腐食が発生しなかった。

2.3.2.3 陰極防食時の水素吸収

図3-34に管端部の水素量と設定電位の関係を示す。水素吸収は設定電位 -0.50 、 -0.75 V では顕著でなかったが、 -1.00 V では顕著であった。

図3-35に水素量の管軸方向の分布状況を示す。管端より 150 mm 以上奥の部分では、水素はほとんど吸収されていないものと思われた。また水素吸収を生じた場合には、水素化物が針状に析出しており、その深さは最大 0.10 mm であった。

2.4 考察

2.4.1 銅合金管の耐食性に及ぼす各種因子の影響

2.4.1.1 塩素処理

今回の試験のうちアルミニウム黄銅の中央部に潰食が生じた試験条件をみた場合、そこに共通することはいずれも塩素処理を実施していることである（図2-5、6、7）。一方、キュプロニッケルにおいては、〈塩素処理あり、SB洗浄ありおよびなし〉および〈塩素処理なし、SB洗浄あり〉の条件下で潰食が発生しており（図2-12、13、14）、本合金の潰食発生に対しても塩素処理が重大な影響を及ぼしているものと考えられる。また銅合金の分極の進行は、塩素処理の実施により大幅に遅くなった（図2-15、16、17、18）。以上のことから銅合金管の潰食発生に関して、塩素処理は極めて重要な因子であると考えられる。なお第2、3期に通水を開始した場合において明らかであるが、付着物中のマンガンの存在は潰食発生に対して必ずしも必要な因子ではないと考えられる。1ppm程度の塩素注入（残留ではない）が腐食を増大させるということは佐藤によって報告されている¹¹⁾が、今回の試験において 0.2 ppm 残留という塩素濃度で顕著な潰食（6カ月で最大腐食深さ 0.28 mm に達することがある）が発生する場合があるということが明らかになった。

残留塩素の及ぼす作用を十分に立証することは、現時点ではできないが、今回の試験において、塩素注入により激しい腐食が生じた時期（第2、3期）に管内面に付着物がほとんどなく、またこの時期は生物皮膜の発生が少なかった時期でもある。しかし生物皮膜は防食皮膜の形成にかなり重要な影響を及ぼしていると考えられる。塩素処理が生物皮膜の発生を抑制し、その結果、防食皮膜の形成が抑制された結果、腐食を増大させたと推察される。

2.4.1.2 スポンジボール洗浄

SB洗浄の主目的は伝熱性能低下を防止することであるが、過度になれば副作

用として伝熱管の腐食を増大させることがよく知られている¹⁾。

今回の試験においてはこの点を考慮して、10個/1回/週という低頻度の使用にとどめた結果、この程度の使用で十分な汚れ除去作用を有し、かつアルミニウム黄銅には1年間にわたって顕著な腐食を生じないことを確認した。ただし塩素処理を実施した場合には、塩素処理とSB洗浄の相乗効果により顕著な潰食（1年間で最大腐食深さ0.31mm）を生じた。一方、キュプロニッケルには塩素処理を実施しない場合でもSB洗浄により顕著な潰食が生じた。

2.4.1.3 塩素処理とSB洗浄の腐食促進性の比較

以上に述べたように塩素処理とSB洗浄の腐食促進性の大きさは、試験管の材質により異なっている。すなわちアルミニウム黄銅においてSB洗浄よりも塩素処理が、一方、キュプロニッケルにおいては塩素処理よりもSB洗浄がそれぞれ腐食促進性が大きい。また塩素処理およびSB洗浄を併用するという条件は、両材質に対する腐食促進性が最も大きい。表2-6はこれらの関係をまとめたものである。

2.4.1.4 インレットの乱流

銅合金管（アルミニウム黄銅およびキュプロニッケル）はインレットにおいて顕著な潰食（9カ月で腐食深さ0.85mmに達することがあった）を生じた（図2-14）。特に塩素注入下では腐食の発生密度が大きくなる。このような腐食に対して鉄注入（0.01ppm）は抑制効果がない。また通水皮膜はわずかな抑制効果を有するに過ぎず、ペイント管においても局部的に腐食が進行する場合がある。

インレットアタックを防止するためには陰極防食が有効である。

2.4.1.5 デポジット

デポジットの存在は著しく潰食（3カ月で腐食深さ0.64mmに達することがあった）を発生させ、その影響は塩素処理および鉄注入などの水質上の変化を隠してしまうほど強大であった（図2-19）。銅合金管において異物の詰まりは何にもまして重大な損傷をもたらす。したがって実機プラントにおいては、異物の流入を防止するためにマッセルフィルタなどの特殊フィルタを設置することが望まれる。

なおデポジットアタックに対する抵抗性を試験管材質および表面状態別に比較すると次のようであった。

CNTF1 ≧ BsTF2 ペイント管 > BsTF2 通水皮膜管 = BsTF2
（予備皮膜なし）

2.4.1.6 鉄注入

アルミニウム黄銅に対し鉄注入による防食効果は必ずしも十分なものではなか

った。管中央部の腐食量および腐食深さにおいては、防食効果の認められる場合があったが、その効果は必ずしも十分でなく（図2-6）、またインレットおよびデポジット取付部の腐食深さにおいては、ほとんどその効果が認められなかった（図2-14、19）。このようにアルミニウム黄銅に対する鉄注入の防食効果が必ずしも顕著でなかったのは、腐食促進因子（塩素処理、SB洗浄、インレットにおける乱流およびデポジット）の水準に強弱の差があり過ぎることが考えられ、防食因子としての鉄濃度水準を0.01ppmと低くしたことにも起因するものと思われる。鉄濃度を高く（例えば0.03ppm以上）すれば、防食効果は顕著に現われたと考えられる。

キュプロニッケルにおいては、管中央部の腐食量（図2-13）および腐食深さ、インレットの腐食深さ（図2-14）およびデポジット取付部の腐食深さ（図2-19）などいずれの場合にも鉄注入の効果は認められなかった。本合金に対して鉄注入は不要であるといわれており、妥当な結果になったものと考えられる。

2. 4. 1. 7 通水時期

アルミニウム黄銅およびキュプロニッケルの腐食量は、1973年10月～1974年3月（第2期）に最も大きく、その傾向は塩素処理あるいはSB洗浄を実施した場合に顕著であった（図2-4、5、9、10）。洗浄海水中での腐食に対するこのような通水時期による影響について、従来必ずしも定量的には取り扱われていない。

夏季に海水が汚染しやすい場合があり、その期間内には腐食量が増大するとの報告がなされているのみである。

今回の試験においては1年間を通じ海水の水質に重大な差はないと思われ、水質の変動にその根拠を求めることは難しいようである。通水した試験管を観察すると、秋季から冬季にかけて生物皮膜および鉄などの付着物が比較的少なく（図2-20、21）、このような変化が腐食発生傾向に影響したものと考えられる。今回の試験期間中に、モデルコンデンサの処理水槽内に塩ビ板をつるし、これに付着した生物皮膜量を測定し図2-36の結果を得た。生物皮膜付着速度は1973年11月～1974年4月の間に極端に小さくなっている。この期間は通水試験における第2期とほぼ対応している。

以上の結果から生物皮膜が付着している場合には、腐食量が小さくなっているのは事実であり、生物皮膜が付着するような状態は銅合金管の耐食性にとって好ましい状態であると言えることができる。このことから生物皮膜自体が銅合金の保護皮膜となり、その結果、腐食の発生が抑制されることが考えられる。

2. 4. 1. 8 通水開始時期

腐食の発生傾向は通水開始時期の違いによる影響を受けており、1973年6月に通水を開始した場合には、腐食が発生しにくいという傾向が認められた(図2-4、5、11、12)。1973年6月に通水を開始した管においては、初期における通水停止(後述)あるいは第1期中の通水等により、第2期にはいったときにはすでに保護皮膜が形成されており、この皮膜が以後の腐食の進行を抑制したものと考えられる。

実機復水器においても、定検時に挿入した新しい管に激しい腐食が見られるという事例が経験されているが、これは上記のような通水開始時期による差異、すなわち保護皮膜の有無による差異であると推測される。

2. 4. 1. 9 通水停止

1973年6月に通水開始後9日目に装置上のトラブルが発生し、その後10日間通水を停止した。この間に試験管(BsTF2、CNTF1)の分極は大幅に進行し(図2-15~18)、またこれらの管はそれ以後1年間を通じて腐食が発生しにくかった。このことから通水停止、特に初期における通水停止が銅合金管の耐食性に著しく良い影響を与えると考えられる。

この点を確認するために、アルミニウム黄銅およびキュプロニッケルについて通水および停止を組み合わせる途中で分極を測定した。その結果を図2-37、38に示した。アルミニウム黄銅、キュプロニッケルともに通水停止(乾燥)により分極が著しく進行している。また1日通水-5~7日停止を繰り返す方法、7日通水後14日停止する方法および13日通水後8日停止する方法のいずれによってもほぼ同程度の効果が得られた。さらに通水停止の効果はキュプロニッケルよりアルミニウム黄銅の方が大きかった。

以上のように通水停止は銅合金管の耐食性に著しく良い影響を与えており、新設プラントや新管挿入を行った定修後の試運転期間には、できるだけ早期に通水した後、一旦海水をブローさせるのが良いと思われる。

2. 4. 2 塩素無注入海水中におけるアルミニウム黄銅管の耐食性能と清浄度及びそれらに及ぼす鉄注入の影響

塩素処理を実施しなかった場合、アルミニウム黄銅管の中央部には全試験期間を通じて顕著な腐食が生じなかった。またこの場合、低頻度のSB洗浄を実施しても腐食量のわずかな増大が見られることがあるのみで、顕著な腐食は生じなかった(図2-3、4、5)。以上の結果から、塩素処理を実施しない場合、アルミニウム黄銅管の中央部は十分に耐食的(最大腐食深さ<0.01mm)であり、鉄注入は必ずしも必要でないものと思われる。

インレットあるいはデポジット取付部においては、塩素処理を実施しない場合にも顕著な潰食が発生した(図2-14、19)。またこれらの腐食に対し鉄注

入はほとんど抑制効果を示さなかった。したがってこれらの腐食に対しては、それぞれ個別の対策、すなわちインレットアタックについては適切な陰極防食の実施、デポジットアタックについては異物の詰まりの防止が不可欠であると思われる。

一方、塩素処理を実施しない場合、内面の清浄度はかなり低下し、特に鉄注入を実施した場合には12カ月通水後の汚れ係数が許容限界（汚れ係数： $5.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{kcal}$ 、熱貫流率低下率：15%）を越えることもあった（図2-29）。しかしいずれの場合にもSB洗浄を実施することによって清浄度が大幅に向上した（図2-28）。

以上に述べた結果から、塩素無注入海水中におけるアルミニウム黄銅の挙動に関し次のように結論できる。

①電位制御による陰極防食および異物の詰まり防止を行えば十分に耐食的であり、鉄注入は必ずしも必要でない。②内面の清浄度を保つための、低頻度（2～4個／1回／週）のSB洗浄によって腐食は生じない。

2.4.3 硫酸鉄注入に代わるアルミ黄銅管の保護皮膜生成法

2.4.3.1 自然溶出法

自然溶出法によってもアルミニウム黄銅の内面に鉄の多い茶褐色皮膜を付着させることが可能であり、付着状況も硫酸鉄法によるものとほぼ同様であった。ただしこの方法においても、鉄片に付着する酸化鉄スケールを除去するための何らかの方法、あるいは酸化スケールが形成されにくいような鉄片形状に対する工夫が必要である。また実機復水器管の防食に必要な鉄片の面積を、冷却水量および鉄濃度の関係においては計算すると、 0.01 ppm 連続注入の場合で数百～数千 m^2 （例えば冷却水量4万 t/h 、鉄の腐食速度 0.5 mm/y とすると約9000 m^2 ）となる。したがって本方式を通常運転時の注入法として採用するにはスペースの点で問題があり、むしろ管の使用初期において硫酸鉄注入法の補助的なものとして併用すると考えた場合、実用性を持つてくる。

2.4.3.2 電解法

電解法によってもアルミニウム黄銅内面に鉄の多い茶褐色皮膜を付着させることが可能であり、その付着状況は硫酸鉄法によるものとほぼ同様であった。さらにこの方法によれば分極の進行が他の方法によるよりも早いという場合もあった。硫酸鉄法においては、鉄イオン調合地点から試験管までの距離が10mと長いいため、注入濃度がいくぶん希薄になっている懸念があること、また自然溶出法においては、鉄片表面での酸化鉄スケール形成のため、鉄の初期溶出速度が必ずしも持続されないという懸念があることなど、この試験における装置上の問題点に起因する要因はあるが、鉄注入法としては強いて言えば、電解法が簡便かつ確実に

あると考えられる。

2. 4. 4 アルミニウム黄銅管に代わる耐食材料

2. 4. 4. 1 10%キュプロニッケル

今回の試験においては、塩素処理およびSB洗浄ともに実施しない条件では、本合金は安定した耐食性を示し、アルミニウム黄銅よりも耐食的であると結論できた。しかしこのような条件においては、汚れ係数がアルミニウム黄銅より大きく（図2-28）、SB洗浄の実施が必要であると考えられる。一方、塩素処理あるいはSB洗浄を実施する場合、耐食性が必ずしも安定しておらず（図2-10、11、12）、特にSB洗浄を実施する場合にはアルミニウム黄銅より劣る。

インレットあるいはデポジット取付部においては、腐食の発生が見られたが、その深さはアルミニウム黄銅より小さかった（図2-14、19）。

したがって今後の塩素処理を行なわない運転条件を考えた場合、この材料は有望ではあるが、直ちにアルミニウム黄銅の代替材料となり得るとは言えない。

2. 4. 4. 2 チタン

チタン管はこの試験で採用したあらゆる条件下ではほぼ完全に耐食的であったが、内面における生物皮膜の付着性が、銅合金管より2～3倍大きい場合のあることが明らかになった（図2-30）。また低流速では管内にフジツボあるいはムラサキイガイが棲息し、海水が通過しないというような事態も発生した。チタン管を使用する場合は、このような生物汚損による伝熱性能の著しい低下が懸念される。生物汚損の対策として塩素処理、SB洗浄が考えられるが、環境問題から塩素処理が忌避されようとしている現状では後者に頼らざるを得ないと思われる。この試験では、SB洗浄は付着物量の低減に有効であった（図2-30）が、伝熱性能の回復という点に関してはチタン管の場合は耐食性が良好であるので、SB洗浄頻度をさらに高くすることが可能であると思われる。汚れを十分に低減するのに要する洗浄頻度については、今後検討することが必要である。

チタン管をネーバル黄銅管板との組合せで使用した場合、管板に激しいガルバニックアタックの生ずることが明かとなった。管板をアルミニウム青銅（Alloy D、E）にした場合でも、ガルバニックアタックは軽減するのみで避けることはできなかった（図2-32、33）。しかしこのようなガルバニックアタックは、管板の陰極防食によりほぼ完全に防止することが可能であり、そのための防食電位は -0.5 V vs SCE で十分であることが明らかになった。

チタン管は陰極防食下では、防食電位が *less noble* になるにつれて水素吸収量が増加することが明かとなった（図3-34）。この試験では設定電位にバラツキがあるため、水素吸収の臨界点を正確に定めることは困難であるが、 -0.75 V vs SCE 前後であると思われる。臨界電位を正確に定めるために

は、ポテンシオスタチックな試験によりさらに検討することが必要である。以上の点から、チタン管製復水器において陰極防食を実施する場合には、電位制御方式の装置を取り付ける必要がある。

2.5 結言

多奈川発電所の清浄海水を用いて1カ年にわたる実験を行ない、次のことが明らかになった。

1) アルミニウム黄銅は無処理海水中（塩素処理、鉄注入およびS B洗淨いずれもなし）では十分耐食的であったが、インレットおよびデポジット部では激しい腐食が発生し、これに対して0.01ppmの鉄注入は必ずしも十分な抑制効果を発揮しなかった。塩素処理（残留0.2ppm）は腐食の発生を促進した。塩素無処理海水中では、低頻度のS B洗淨（10個／1回／週）は腐食の発生を促進せず、洗淨頻度は伝熱性能の点から2～4個／1回／週で十分であると思われる。通水開始時期、通水時期および通水停止が腐食の発生に著しく影響する場合のあることが明らかになった。

2) 鉄注入法（硫酸鉄、自然溶出、電解）としては、3方法とも大差は見られなかった。

3) 10%キュプロニッケルはS B洗淨下での耐食性が劣っており、今後予想される塩素無注入、S B洗淨実施という運転条件下において、アルミニウム黄銅の代替材料として必ずしも適当とは言えない。

4) チタン管は完全な耐食性を示した。しかし生物汚損の程度がアルミニウム黄銅より大であり、S B洗淨等の汚れ防止対策が不可欠である。また管板に銅合金を使用する場合には、管板におけるガルバニックアタックが避け難く、陰極防食の採用が必要である。その際チタン管の水素吸収を避けるために、 $-0.5 \sim -0.75 \text{ V vs SCE}$ 程度に電位制御する必要がある。

第2章文献

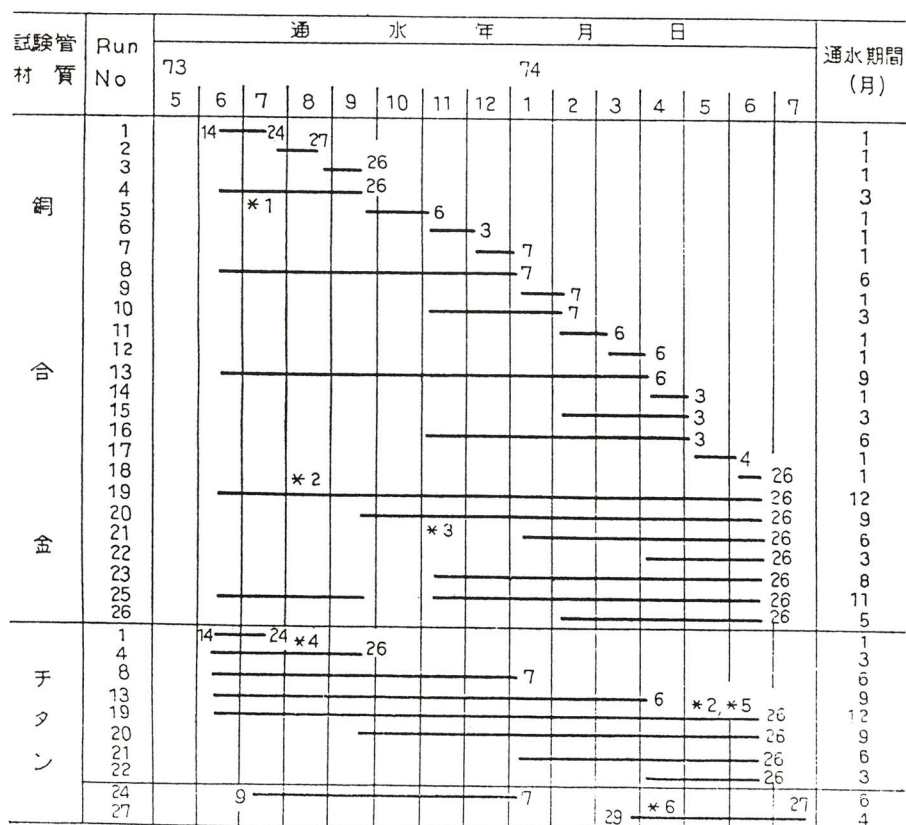
- 1) 佃俊雄、川辺允志：火力原子力発電、25、985 (1974)
- 2) 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：住友軽金属技報、11、187 (1970)
- 3) 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：住友軽金属技報、13、3 (1972)
- 4) 中部電力(株)技研ニュース、30、4 (1973)
- 5) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、小木曾昭夫：火力発電、23、207 (1972)
- 6) 佐藤史郎、小木曾昭夫：公開実用新案公報、実開昭48-85243
- 7) 山口誼、恩田勝弘、広瀬仁志、佐藤史郎、田部善一、下野三樹雄、野世溪精：火力原子力発電、25、172 (1974)
- 8) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、24、375 (1973)
- 9) 重野隼太、海野武人、池沢隆、長谷場泰造、森口康夫：火力原子力発電、24、413 (1973)
- 10) 小若正倫、鮎川光夫、長野博夫：住友金属、21、185 (1969)
- 11) 佐藤史郎：住友軽金属技報、3、276 (1962)
- 12) 川辺允志、永田公二、勝山一郎：腐食と対策事例集、124、海文堂、1985

表2-1 実験の要因および水準

試験管	要 因	水 準
銅 合 金 管	(A) 管 材 質	A1: B _s TF2 (JIS H 3632)、A2: CNTF 1 (JIS H 3635)
	(B) 予 備 皮 膜	B1: なし (製造のまま)、B2: 通水皮膜、B3: ペイント
	(C) 塩 素 処 理	C1: なし、C2: 残留 0.2 ppm
	(D) 鉄 注 入 法*1	D1: なし、D2: 硫酸第一鉄法、D3: 自然溶出法、D4: 電解法
	(E) スポンジボール洗浄*2	E1: なし、E2: 10個 (1個/5分)/回/1週間
	(F) デ ポ ジ ャ ッ ト	F1: なし、F2: あり (固定型、振動型)
	(G) 流 速	G3: 2.0 m/s
チ タ ン 管	(E) スポンジボール洗浄*3	E1: なし、E2: 10個 (1個/5分)/回/1週間
	(F) デ ポ ジ ャ ッ ト	F1: なし、F2: あり (固定型、振動型)
	(G) 流 速	G1: 1.0 m/s、G2: 1.5 m/s、G3: 2.0 m/s、G4: 2.5 m/s
	(H) 管 板 材 質*4	H1: NB _s P 1、H2: Alloy D、H3: Alloy E
	(I) 陰 極 防 食	I1: なし、I2: -0.50 V、I3: -0.75 V、I4: -1.00 V (vs SCE)

*1 0.01 ppm 連続注入 *2 25 mmφ 中硬質ボール *3 26 mmφ 中硬質ボール *4 標準組成、NB_sP1: 60% Cu-39.25% Zn-0.75% Sn、Alloy D: 91% Cu-7% Al-2% Fe、Alloy E: 81.5% Cu-9.5% Al-5.5% Ni-2.5% Fe-1% Mn *5 JIS H 4631

表2-2 通水試験スケジュール



*1 分極、インレットアタック、デポジットアタックも認められた

表2-3 B_sTF 2 (主として1,3カ月通水管) の腐食発生傾向の通水時期による差異

SB 洗浄	第1期	第2期	第3期
	73.6月~9月	73.10月~74.3月	74.4月~6月
なし	健全	健全	健全
あり	健全	極めて軽微な潰食	一部に軽微な潰食
なし	健全	激しい潰食	潰食
あり	軽い潰食	全面腐食(肉厚減少)	潰食

表2-4 CNTF 1 (主として3カ月通水管) の腐食発生傾向の通水時期による差異

塩素処理	SB 洗浄	第1期	第2期	第3期
		73.6月~9月	73.10月~74.3月	74.4月~6月
なし	なし	健全	健全	健全
なし	あり	一部に軽微な潰食	潰食	激しい潰食
あり	なし	健全	軽い潰食	軽い潰食
あり	あり	一部に軽微な潰食	全面腐食(肉厚減少)	潰食

表2-5 各管板の平均的ガルバニック電流とそれより求めた腐食率

管板材質	ガルバニック電流 (平均) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	腐食率 (mm/y)
ネーバル黄銅	360	4.5 (脱亜鉛腐食の場合 11)
Alloy D	94	1.2
Alloy E	62	0.78

表2-6 塩素処理と SB 洗浄の腐食促進性の比較

管材質	試験条件	塩素処理	SB 洗浄	塩素処理×SB 洗浄
	B _s TF 2		大	微小
CNTF 1		中	大	最大

注：最大、大、中および微小は管材質に対する試験条件の腐食促進性の大きさを示す。

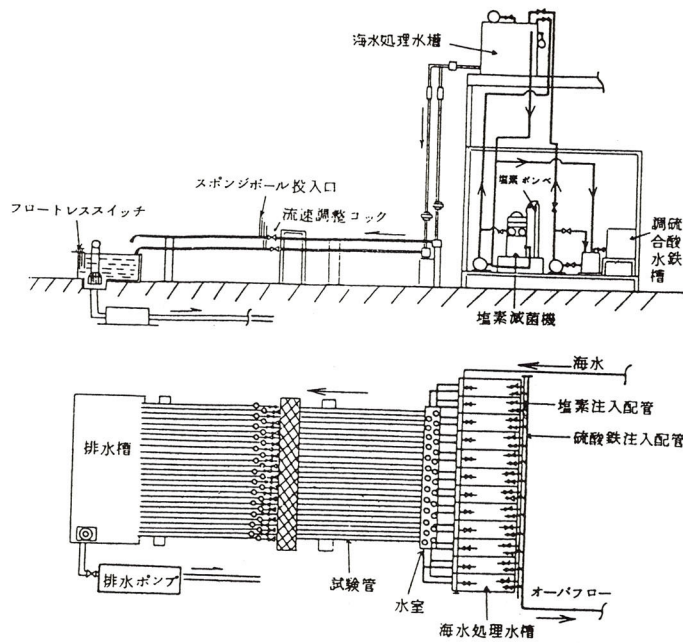


図2-1 試験装置の概要

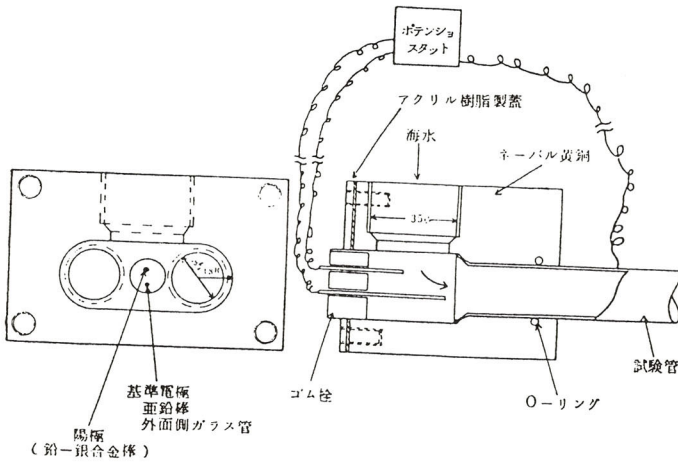


図2-2 水室

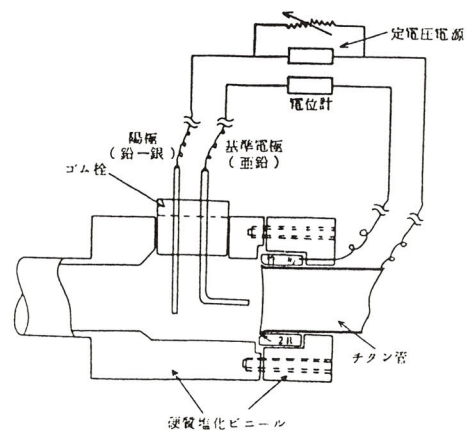


図2-3 管および管板の陰極防食装置

チタン管および管板の陰極防食装置
(管板の露出面積: 3.1 cm²)

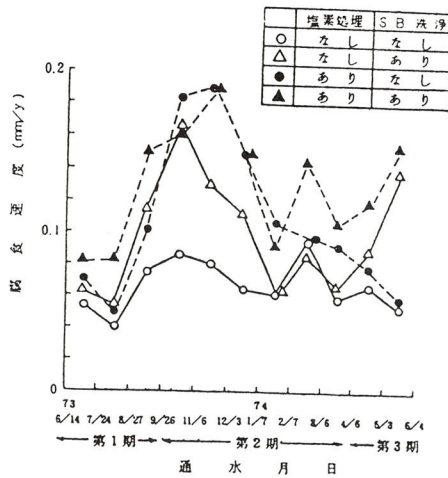


図2-4 B_sTF 2 の1カ月通水管の腐食速度(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

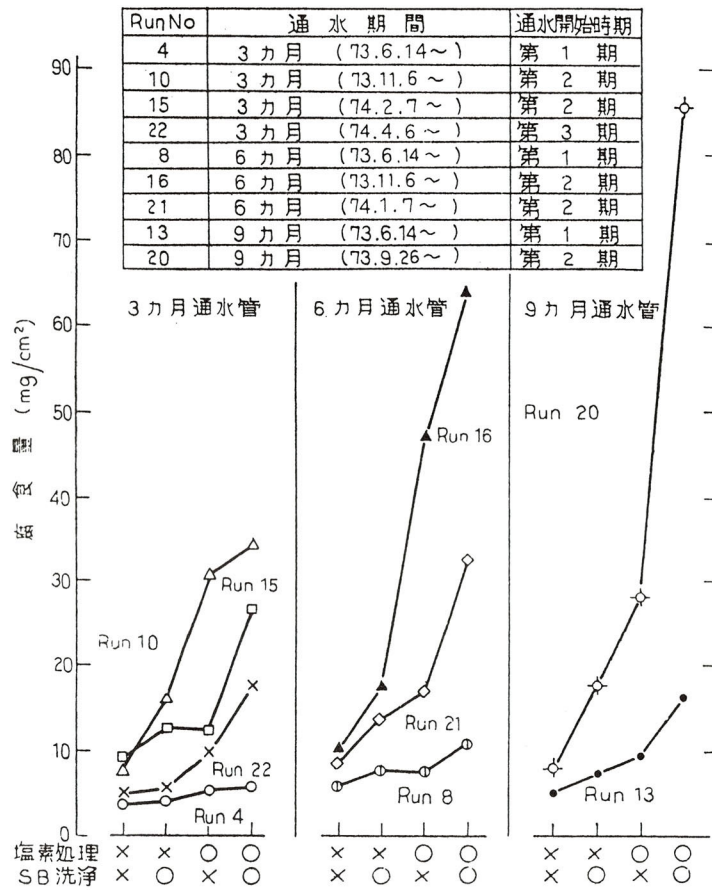


図2-5 B_sTF 2 の 3、6、9 カ月通水管の腐食量 (鉄注入法に関する 4 条件(D1~D 4)の平均値)

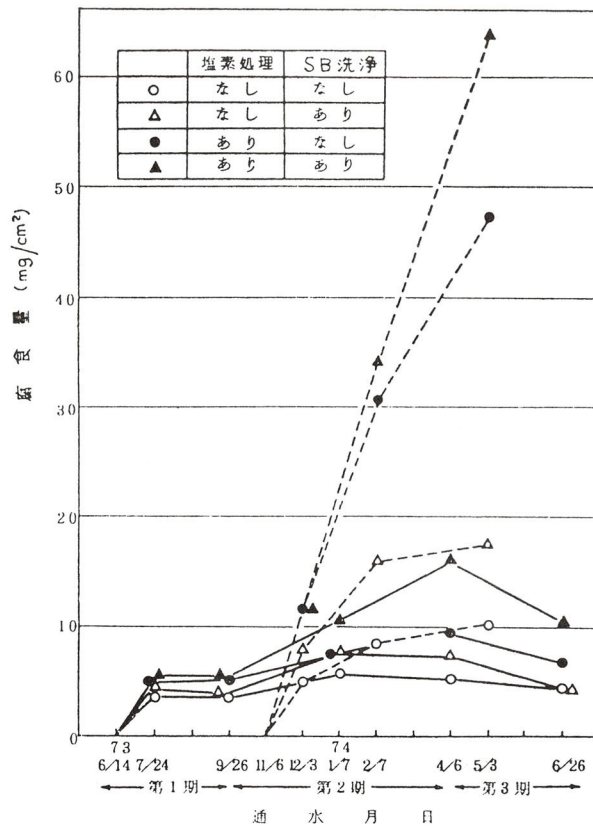


図2-6 B_sTF 2 の腐食量の経時変化(鉄注入法に関する 4 条件(D 1~D 4)の平均値)

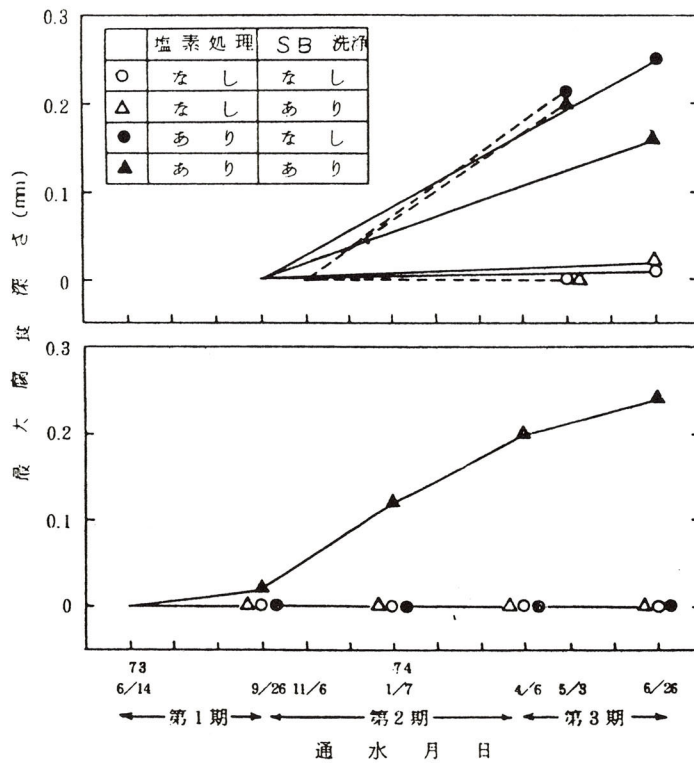
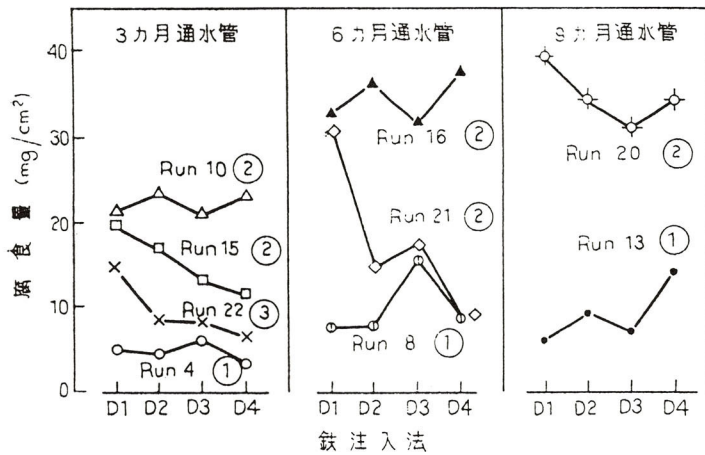


図2-7 BsTF 2の最大腐食深さの経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)



D1: なし D2: 硫酸鉄法 D3: 自然溶出法
D4: 電解法

○内の数字は通水開始時期を示す

図2-8 BsTF 2の腐食量と鉄注入法の関係(塩素処理およびSB洗淨に関する4条件の平均値)

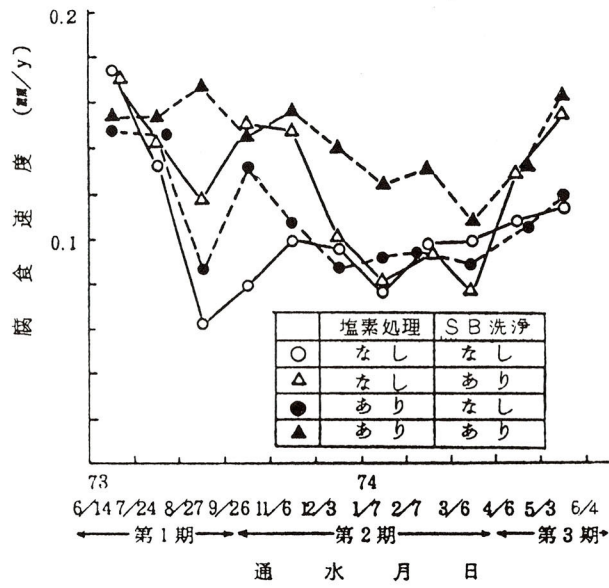


図2-9 CNTF 1 1カ月通水管の腐食速度(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

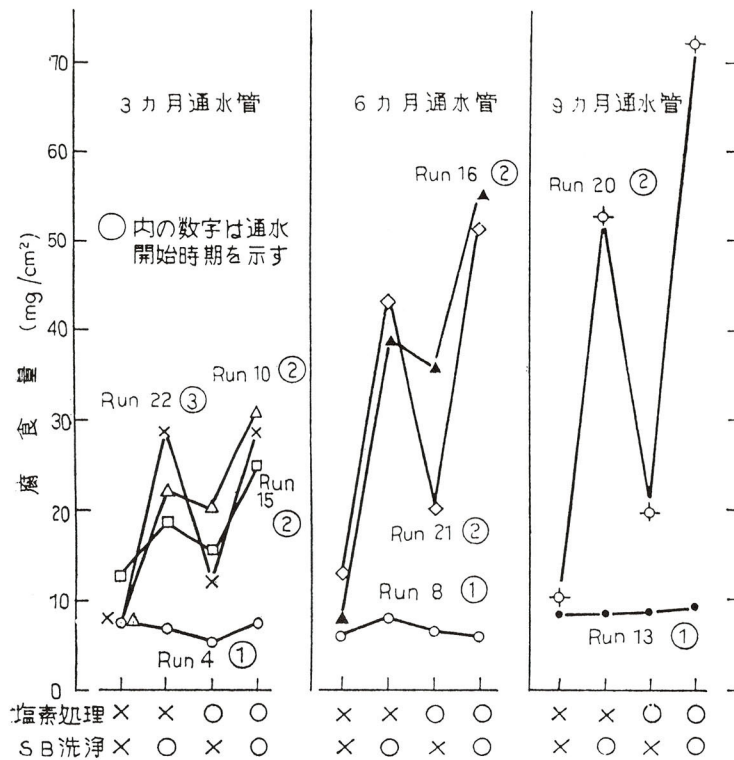


図2-10 CNTF 1 の3、6、9カ月通水管の腐食量(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

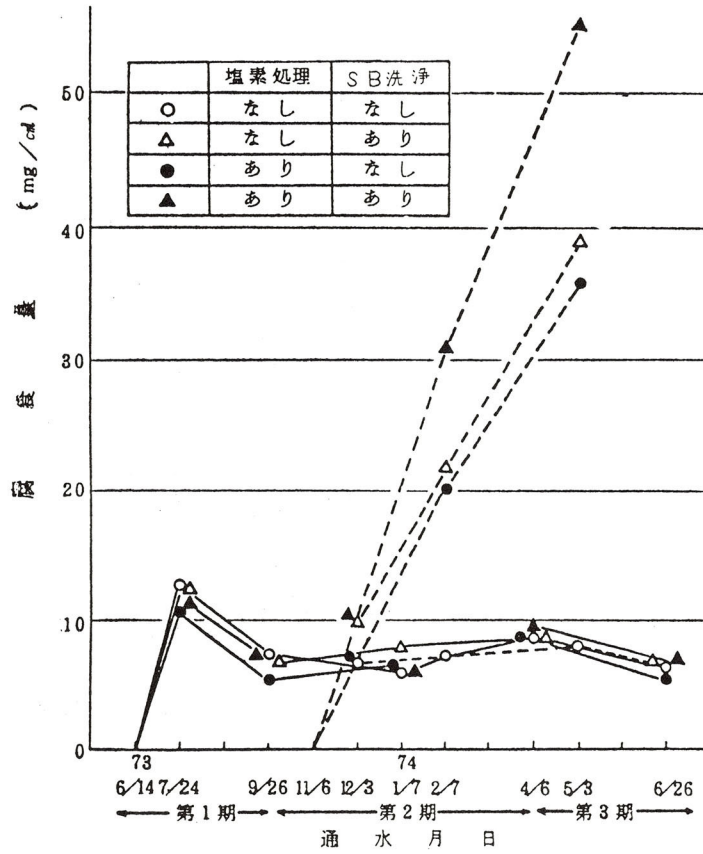


図2-11 CNTF 1の腐食量の経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

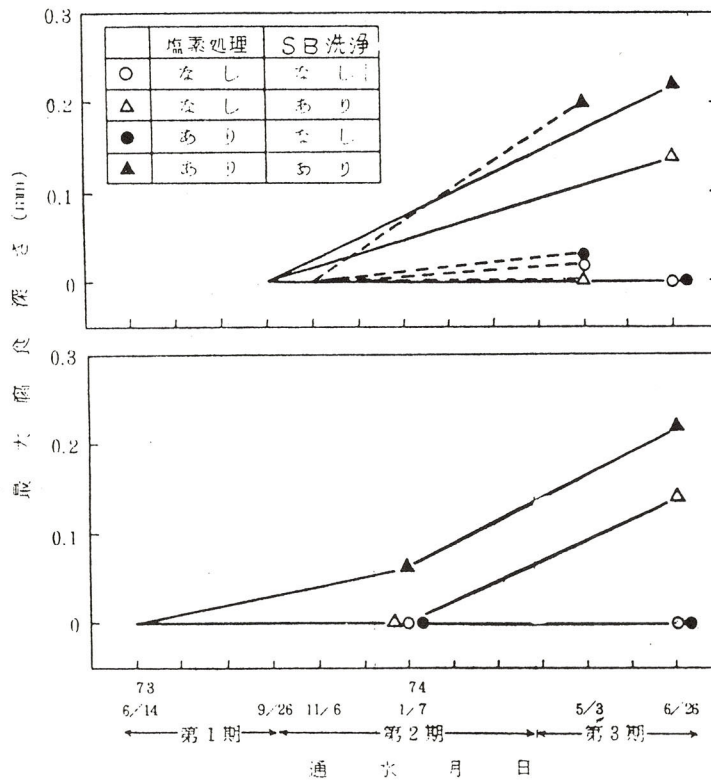
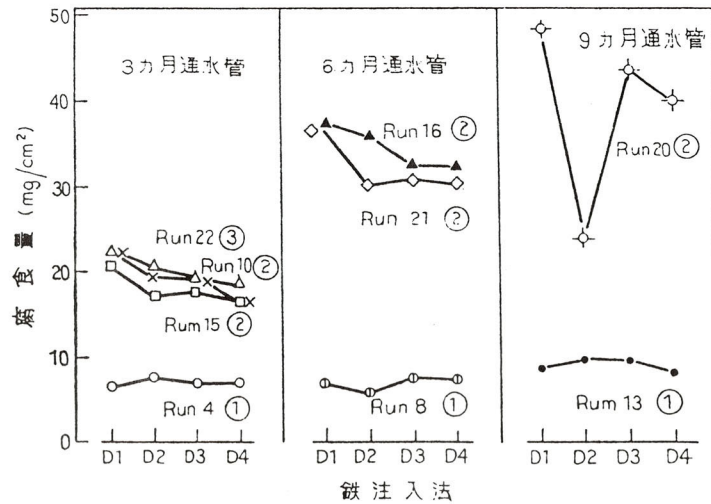
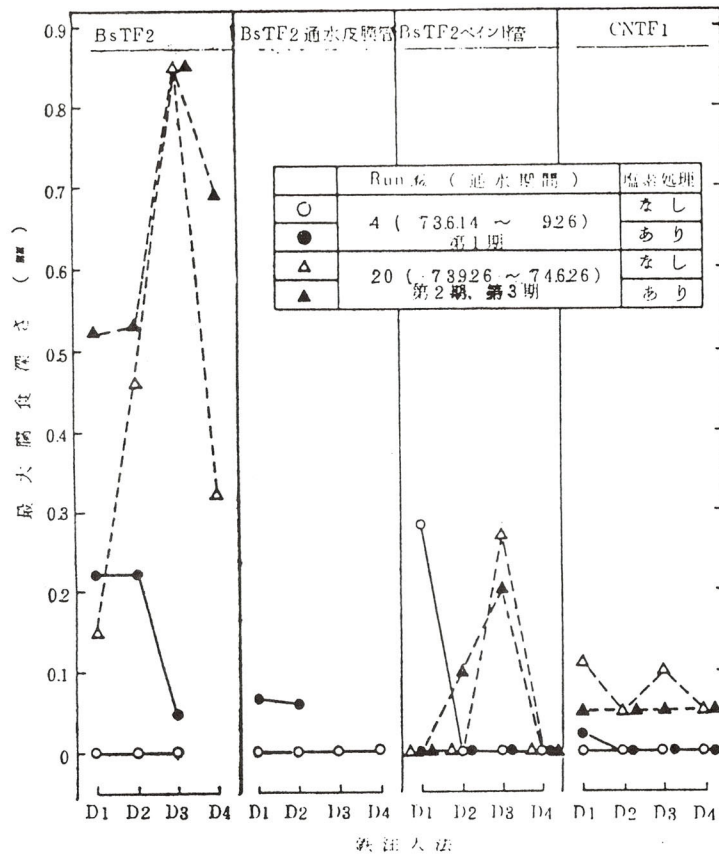


図2-12 CNTF 1の最大腐食深さの経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)



D1: なし D2: 硫酸鉄法 D3: 自然溶出法
 D4: 電解法
 ○内の数字は通水開始時期を示す

図2-13 CNTF 1の腐食量と鉄注入法の関係(塩素処理およびSB洗浄に関する4条件の平均値)



D1: なし D2: 硫酸鉄法 D3: 自然溶出法 D4: 電解法

図2-14 インレットの最大腐食深さ

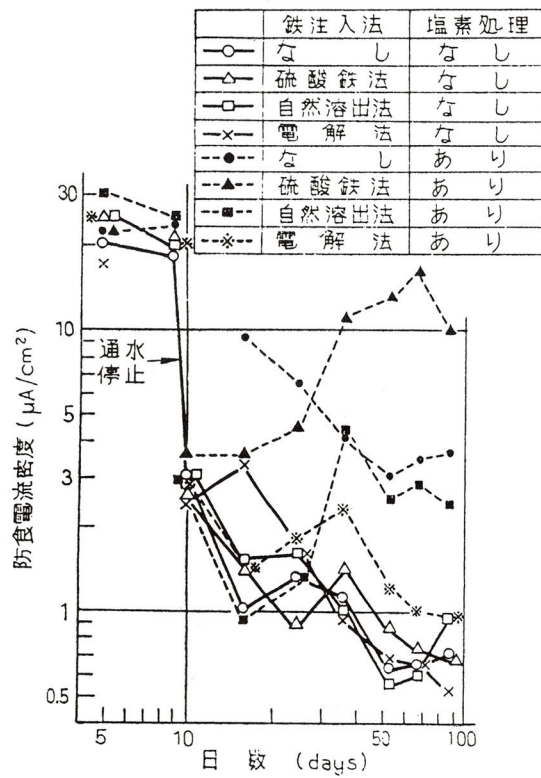


図2-15 BsTF 2 の防食電流密度の経時変化 (Run 4)

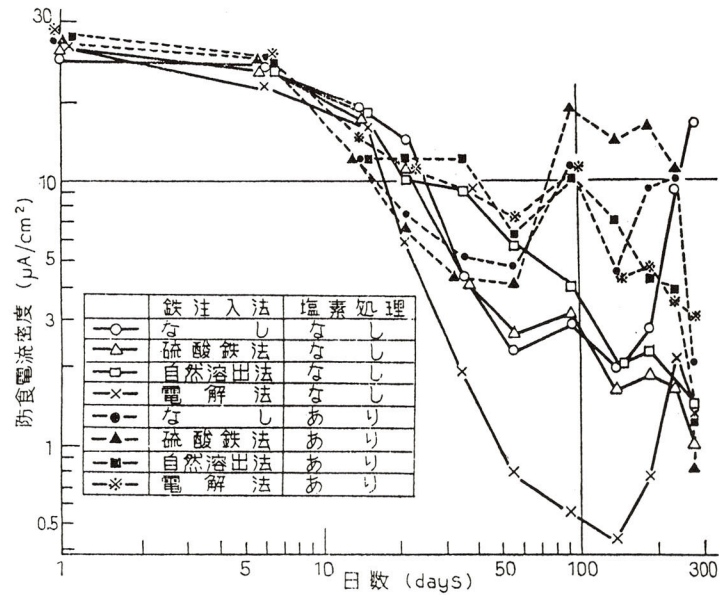


図2-16 BsTF 2 の防食電流密度の経時変化 (Run 20)

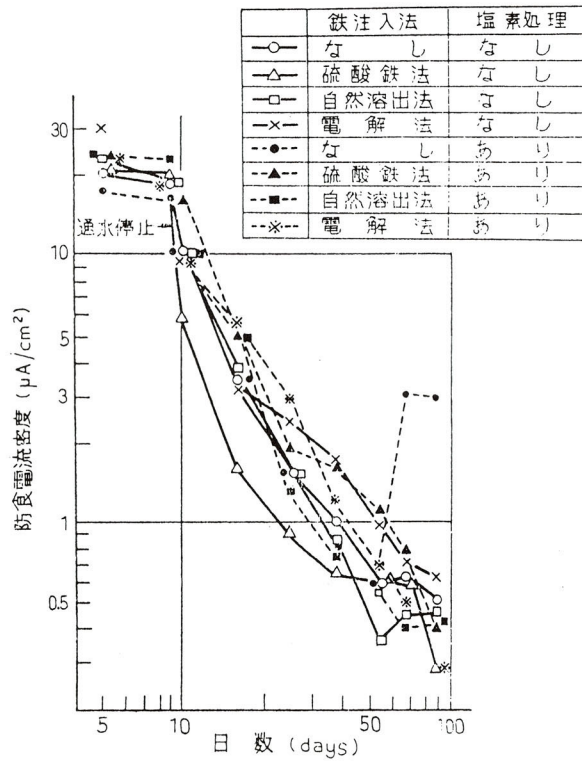


図2-17 CNTF 1 の防食電流密度の経時変化 (Run 4)

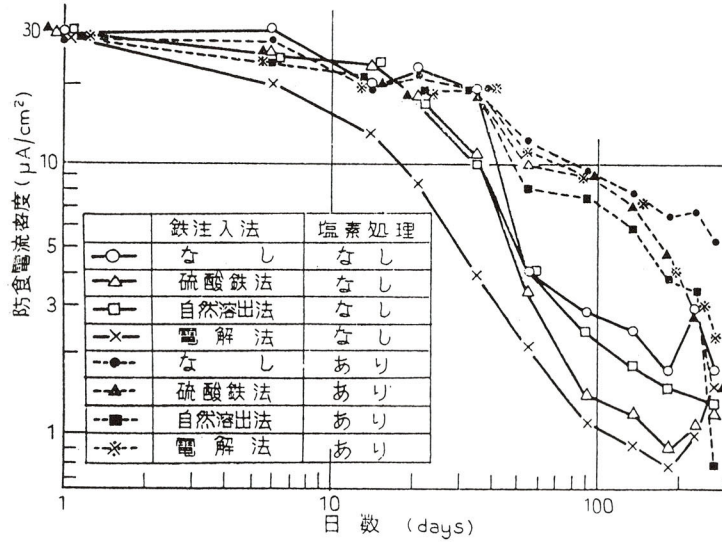
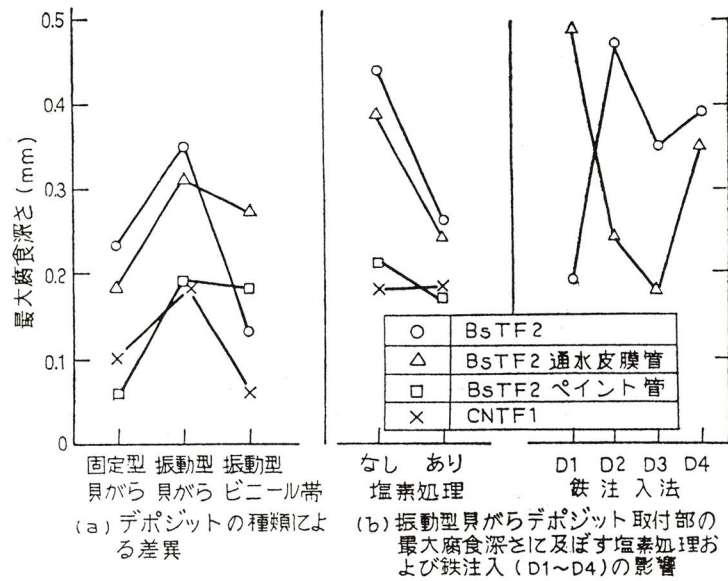


図2-18 CNTF 1 の防食電流密度の経時変化 (Run 20)



D1: なし D2: 硫酸鉄法 D3: 自然溶出法 D4: 電解法
 図2-19 デポジット取付部の最大腐食深さ (Run 4)

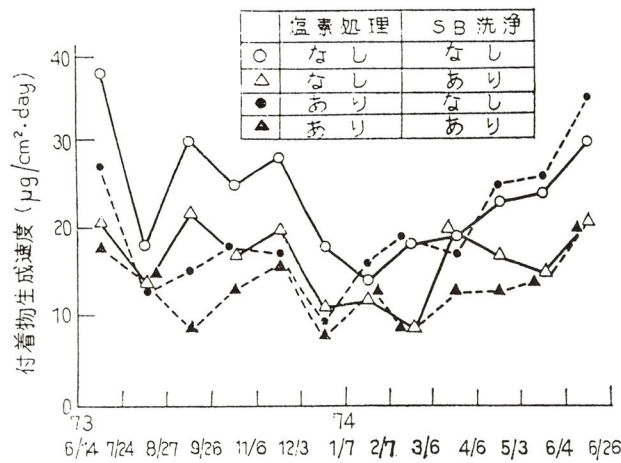


図2-20 BsTF2 1 カ月通水管の附着物生成速度 (鉄注入法に関する4条件 (D1~D4) の平均値)

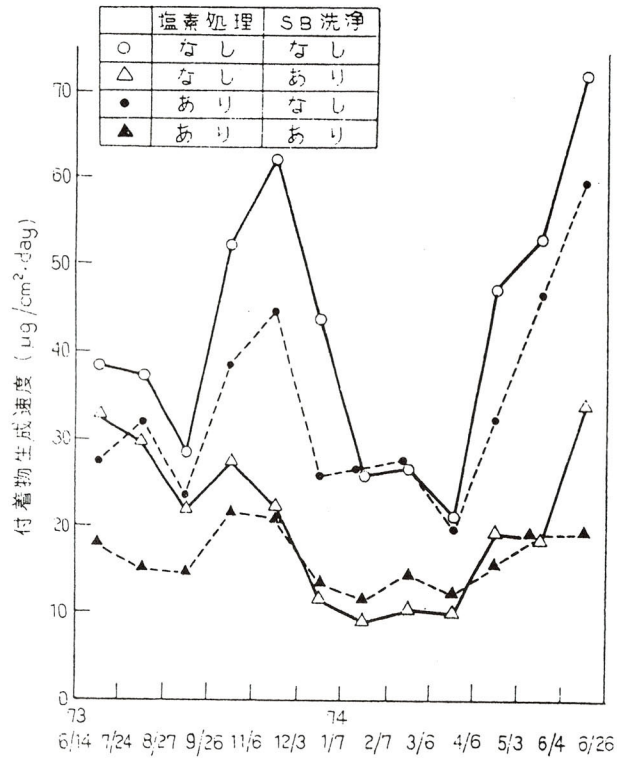


図2-21 CNTF 1 1カ月通水管の付着物生成速度(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

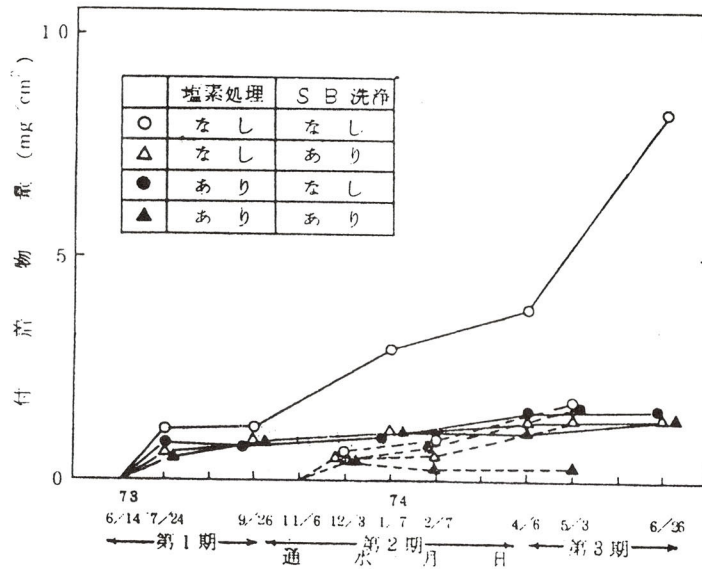


図2-22 B_sTF 2 の付着物量の経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

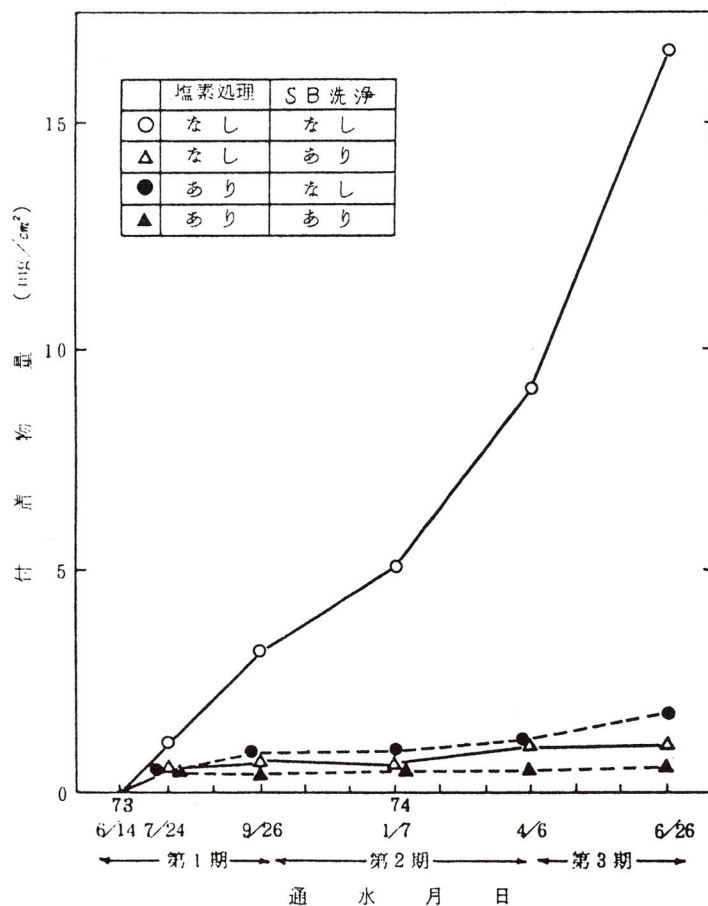


図2-23 BsTF 2 ペイント管の付着物量の経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)

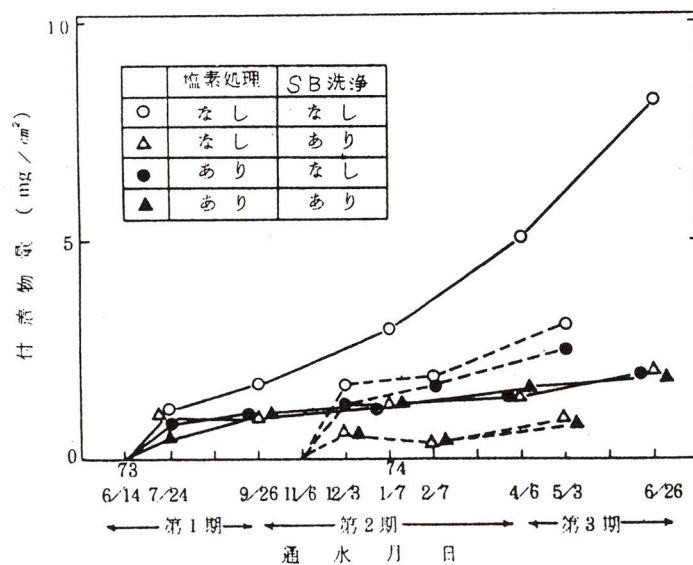
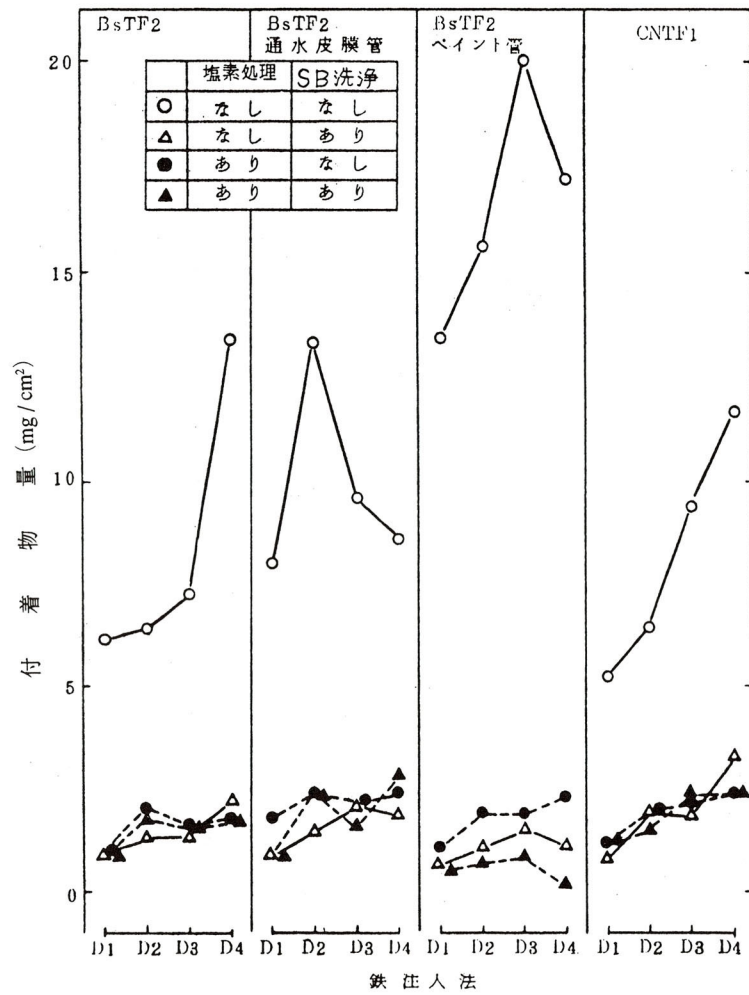


図2-24 CNTF 1 の付着物量の経時変化(鉄注入法に関する4条件(D1~D4)の平均値)



D1:なし D2:硫酸鉄法 D3:自然溶出法 D4:電解法
 図2-25 銅合金12カ月通水管 (Run 19) の付着物量

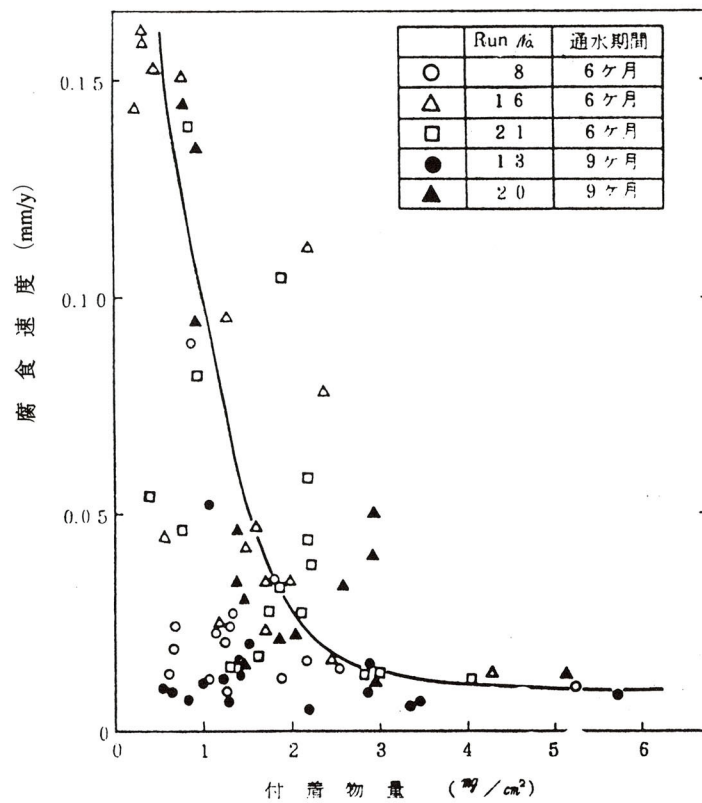


図2-26 BsTF2の腐食速度と付着物量の関係

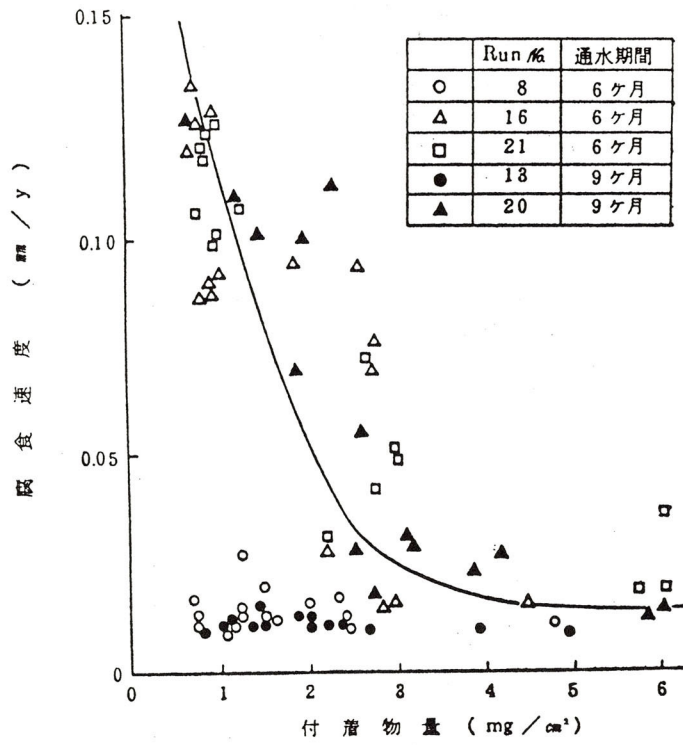
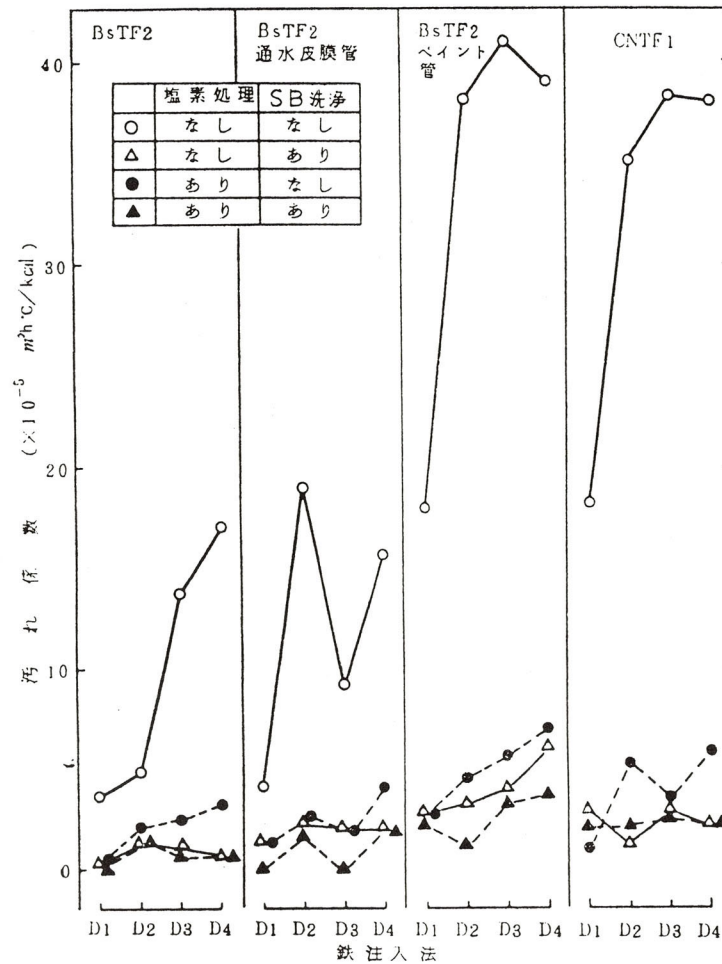


図2-27 CNTF 1 の腐食速度と付着物量の関係



D1: なし D2: 硫酸鉄法 D3: 自然溶出法 D4: 電解法

図2-28 銅合金12ヵ月通水管 (Run 19) の汚れ係数

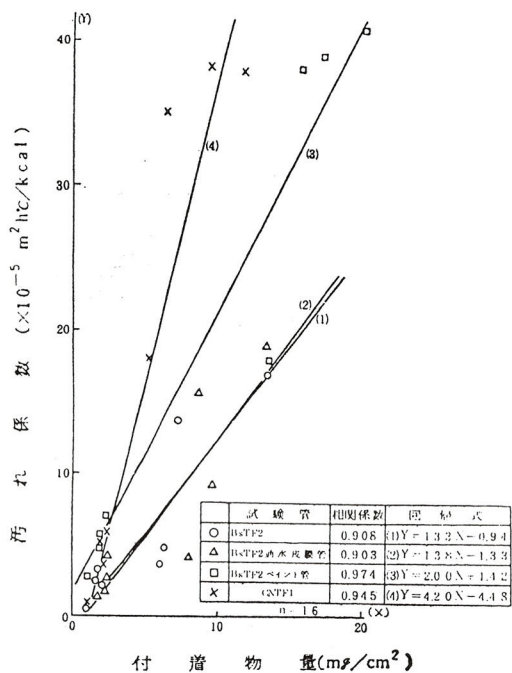


図2-29 銅合金12ヵ月通水管 (Run 19) の汚れ係数と付着物量の関係

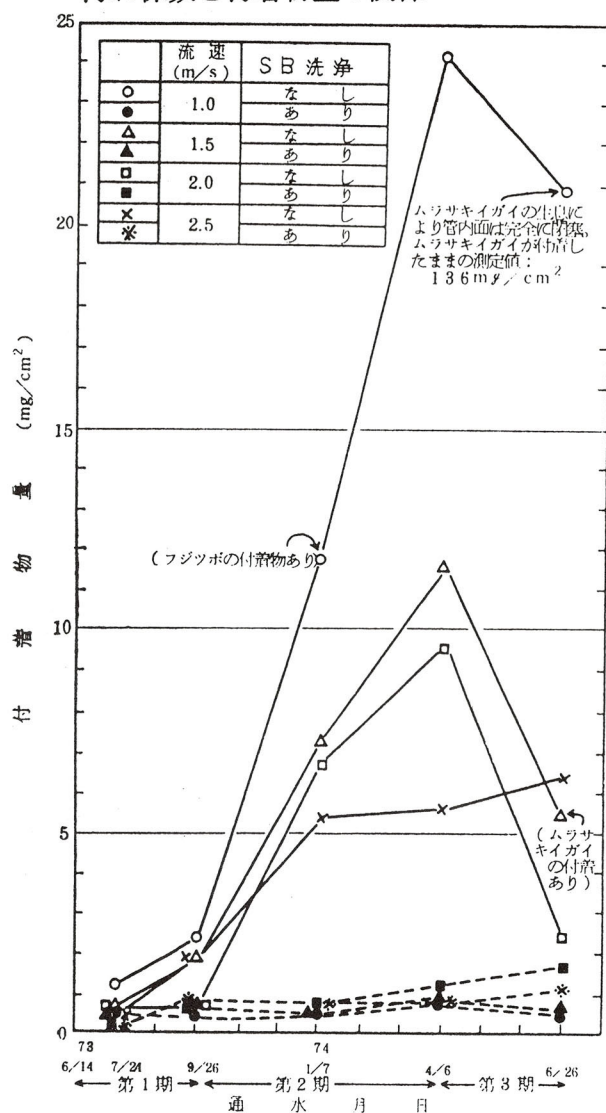


図2-30 チタン管の付着物量の経時変化

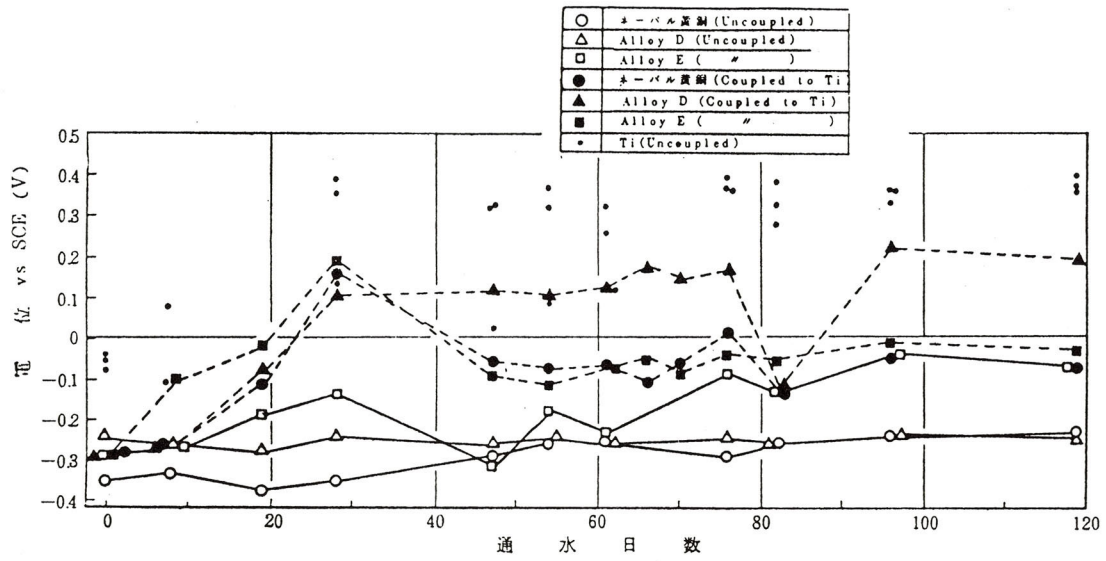


図2-31 チタン管および管板の電位の経時変化 (Run 27)

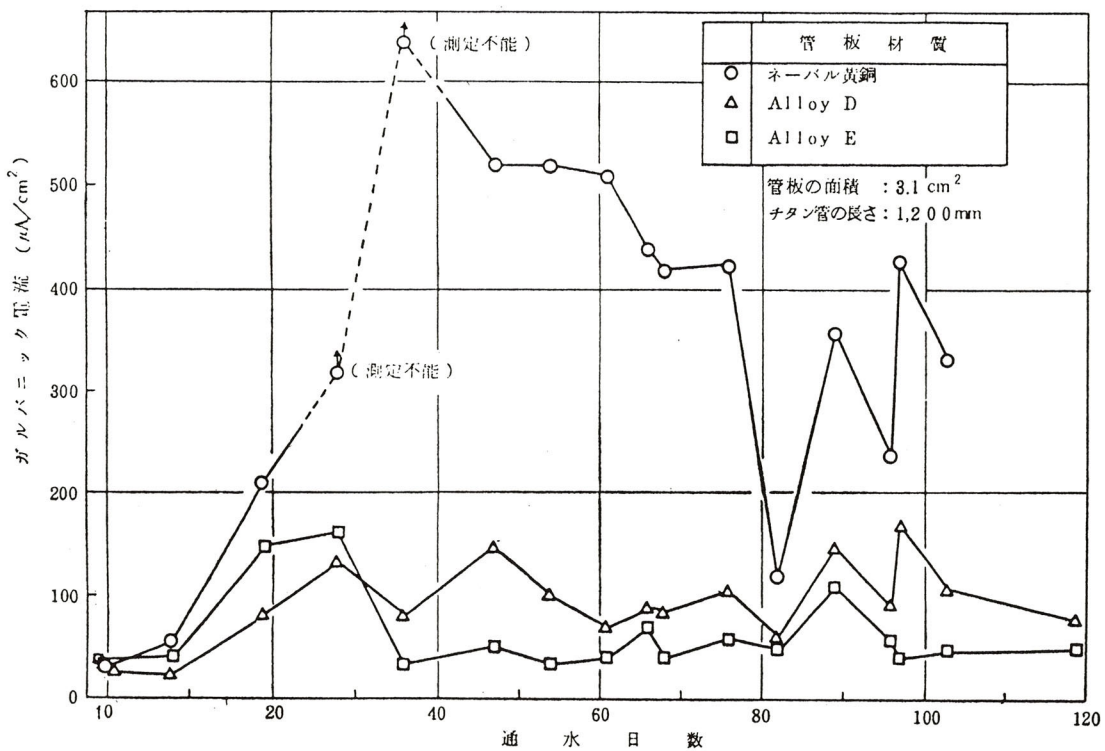


図2-32 ガルバニック電流の経時変化 (Run 27)

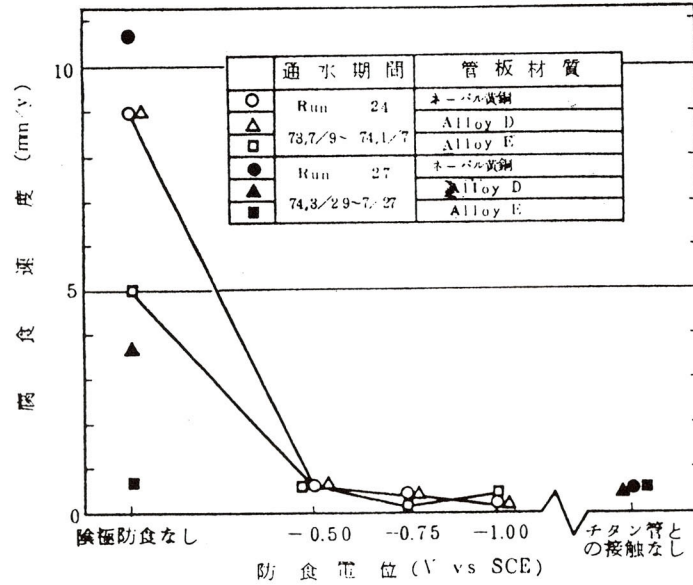


図2-33 チタン管との接触による管板のガルバニックアタック (管板材質と陰極防食の影響)

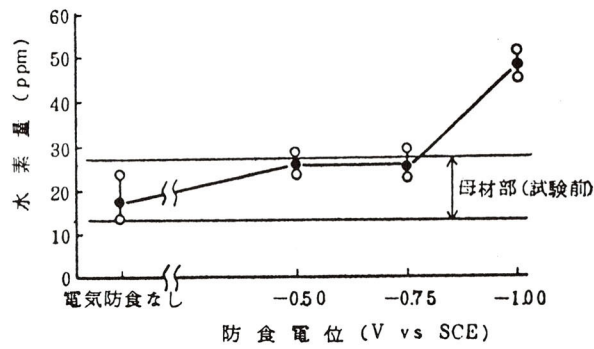


図2-34 管端部の水素量と防食電位の関係 (Run 24: 6カ月通水)

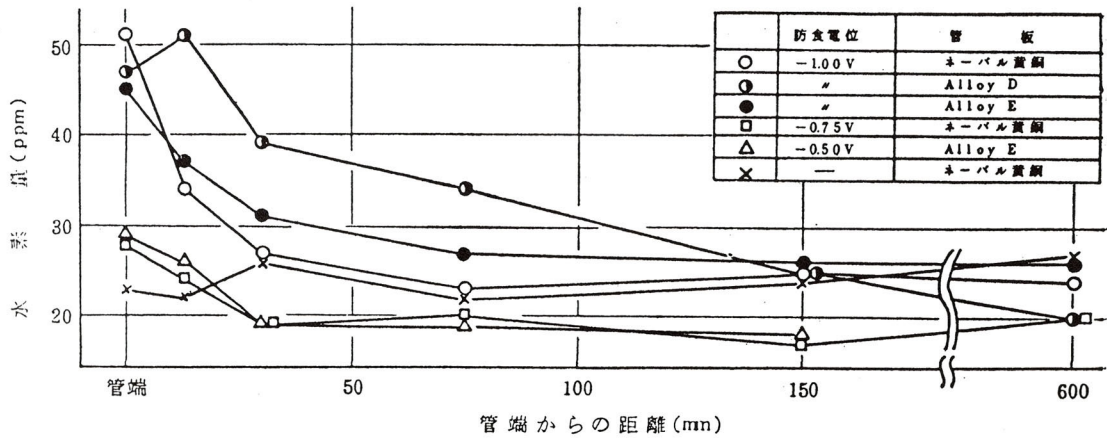


図2-35 水素量の管軸方向の分布 (Run 24)

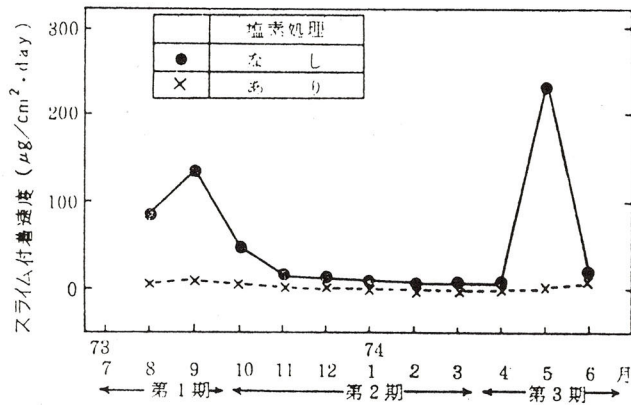


図2-36 塩ビ板へのスライム付着速度の
時期的変化

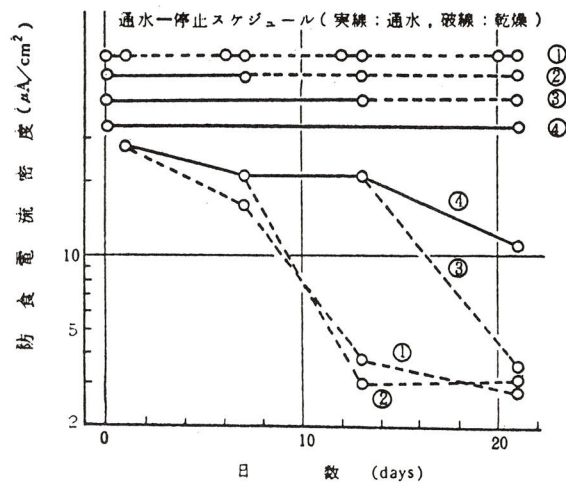


図2-37 通水停止による防食電流密度の変化(Bs
TF 2)海水流速: 2 m/s、水処理: なし

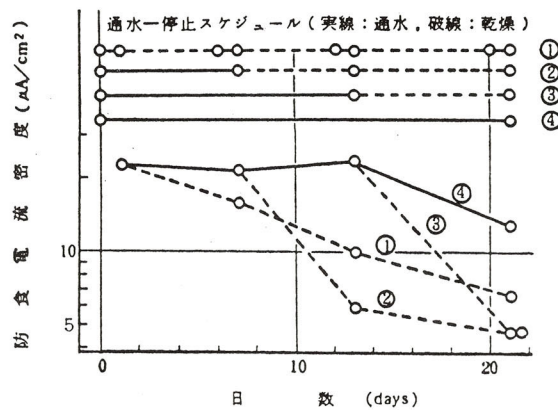


図2-38 通水停止による防食電流密度の変化(C1
TF 1)海水流速: 2 m/s、水処理: なし

第3章 初期皮膜育成法と育成後の鉄注入法—その1、清浄海水のケース

3.1 緒言

アルミニウム黄銅管に通水開始時に鉄注入によって水酸化鉄皮膜を形成しておくこと（以下初期皮膜育成と記す）が、その後の耐食性にとって極めて有効であることが安藤、山口の実験により明らかにされた。すなわち安藤らは、初期皮膜が5カ月間の汚染海水通水試験において完全な防食効果を示したこと¹⁾、また山口らは漂砂による潰食に対し、限定された漂砂混入条件下においては、初期皮膜の防食効果が認められること²⁾を明らかにした。なおこれらの実験に用いられた初期皮膜は、清浄海水中連続塩素処理、スポンジボール洗浄（以下S B洗浄と記す）なしの条件下で、鉄 0.03 ppm ×1カ月間連続注入によって育成されたものである。

初期皮膜の有効性がその後の皮膜のさらされる環境—例えば水質、流動状態、S B洗浄、漂砂の混入等—に依存するのはもちろんであるが、同時に初期皮膜自体の特性すなわち初期皮膜の育成条件にも著しく依存するものと考えられる。例えば硫黄イオンにより汚染された海水中¹⁾や第2章で判明したように残留塩素が 0.2 ppm というような高濃度の清浄海水中では、鉄注入によっても防食効果のある皮膜は育成されない。

初期皮膜の性状に対して影響を与えそうな要因を列挙すると、まず初期皮膜を育成しようとする管内面の清浄度、次に初期皮膜育成時の鉄注入濃度と育成期間、塩素処理の有無、S B洗浄の有無が考えられる。そこで、初期皮膜の育成に対して影響すると考えられる要因を取りあげ、初期皮膜育成条件と耐食性との関係を検討する。

3.2 試験方法

3.2.1 試験条件

試験に供した材料はアルミニウム黄銅管（J I S H 3 6 3 2 B s T F 2 - 0）であり、外径は 25.4 mm 、肉厚は 1.245 mm である。

初期皮膜育成要因として次のものを選んだ。

1) 供試管の清浄度：製造のままの管内面に付着している可能性のある汚れを、機械的あるいは化学的方法により洗浄する。前者としては、カーボランダムボールを流動海水中に投入して一日間通過させる（以下C B洗浄と記す）。通過個数は 60 個/日 、 160 個/日 および 288 個/日 である。後者としてはクロム硫酸溶液による5分間の洗浄を行なう。

2) 鉄注入法：短期間で初期皮膜を育成するために高濃度の連続注入とし、 $0.1 \text{ ppm} \times 10$ 日間および $1 \text{ ppm} \times 3$ 日間である。

3) 塩素処理：注入塩素量は実機プラントの処理条件に近いことも必要であるが、残留塩素の監視と制御が容易であることおよび腐食に及ぼす影響が現れ易いことを重視し、試験管出口で残留量が 0.2 ppm になるような連続注入である。この水準は貝類の付着を完全に防止するために必要な処理条件でもある³⁾。

4) S B 洗浄：タプロゲ社は耐食性と伝熱性能とを考慮して、金属光沢のある密着性の緻密で硬質な皮膜を得るために5分毎に1個の $24 \text{ mm} \phi$ 中硬質ボールによる連続洗浄 (228 個/日) を推奨しているので、ボール通過間隔は5分、通過個数は 228 個/日およびそれよりも極端に少ない 10 個/日である。

これらの要因と水準を組み合わせて、表3-1に示すような試験を行なった。

初期皮膜育成に先立って $2.0 \sim 2.4 \text{ m/s}$ (レイノルズ数は $4.6 \sim 5.5 \times 10^4$) の海水を通過させ、同時に C B 洗浄を実施した。ついで C B 洗浄ありの管と、なしの管とに対して鉄注入を所定期間行ない、この際塩素処理、S B 洗浄を表3-1の組合せに従って実施した。こうして初期皮膜を育成した管を、そのままあるいは自然乾燥して耐久試験に供した。この際初期皮膜非育成管も同時に試験に供した。

3.2.2 試験装置

試験装置は、第2章の関西電力(株)多奈川発電所に設置したモデルコンデンサと同一のものである。

3.3 試験結果

3.3.1 水質

月1回実施した使用海水の分析結果より全試験期間を通じ清浄であると判断された。

3.3.2 テストNo. 1

3.3.2.1 初期皮膜

初期皮膜の外観は、塩素処理の有無と S B 洗浄の有無によって大幅に異なる。塩素処理管には鉄注入時に特有の茶褐色皮膜が育成されず、金属地肌に近い黄色を呈していた。S B 洗浄管の皮膜は、塩素無処理下においては光沢のある赤褐色を呈していた。塩素無処理で S B 洗浄なし管では、茶褐色皮膜上に生物皮膜がうすく付着し幾分白味を呈していた。

付着物量は表3-2に示す通りであり、上述の外観状況と良く対応する。すなわち付着物量は塩素処理管では S B 洗浄の有無にかかわらず少なく、一方、塩素無処理管では S B 洗浄下では塩素処理管と同じ程度であるが、S B 洗浄もない場

合には他の条件下の管より約2倍大きい。なお熱貫流率の対新管低下率は、付着物量の多い管においても2%程度に過ぎない。

分極抵抗値を表3-2に示す。分極抵抗値は、塩素無処理でSB洗浄なし管においてCB洗浄の有無にかかわらず約 $10 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ と大きく、塩素無処理で、SB洗浄下で育成した一見良質に見える金属光沢のある密着性の緻密で軟質な赤褐色を有した管は、 $1 \sim 5 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ である。

3. 2. 2. 2 耐久試験

8種類の初期皮膜管のうち最も良質と考えられる〈CBなし〉×〈塩素なし〉×〈SB洗浄なし〉管を、皮膜育成後6日間自然乾燥して耐久試験に供した。同時に製造のままの管も試験した。

(1) 付着物と伝熱性能

耐久試験後の付着物の外観は、塩素処理の有無により著しく異なる。塩素処理下においては、初期皮膜管の茶褐色に代わって密着性に欠ける黒紫色皮膜が付着していた。塩素処理下でしかもSB洗浄管では、皮膜剥離が多く金属地肌が露出し腐食を受けていた。塩素無処理下ではほぼ一様に茶褐色皮膜におおわれており、SB洗浄なしの場合には灰白色の生物皮膜がその上をうすくおおっていた。鉄注入は、茶褐色皮膜の形成を促進しており、塩素処理下でSB洗浄管でも鉄無注入よりも皮膜剥離部が少ない。

付着物量、付着物成分および伝熱性能を表3-3に示す。初期皮膜管の付着物量は、ほとんどの耐久試験条件下において製造のままの管（初期皮膜のない管）より多い。塩素処理あるいは低頻度SB洗浄は付着物量を著しく低減させ、大きい伝熱性能を維持している。塩素処理下の付着物にはマンガ含有率が高い。鉄注入は、付着物量を幾分増大させかつ付着物中の鉄含有率を高くしている。

(2) 耐食性

腐食量および局部腐食深さを表3-4に示す。腐食度は以下に述べる潰食の生じた塩素処理下のSB洗浄管でも $0.01 \sim 0.02 \text{mm}/\text{年}$ と小さく、他の条件下では $0.005 \text{mm}/\text{年}$ に過ぎない。初期皮膜の有無の差は認められない。局部腐食の発生は潰食によるものであり、初期皮膜の有無にかかわらず塩素処理下のSB洗浄管に限って生じ、最大 0.32mm に達する。鉄注入は腐食深さを最大 $1/5$ まで低減させているものの完全には防止していない。

塩素無処理でSB洗浄管における腐食速度の経時変化に及ぼす初期皮膜および鉄注入の影響を、図3-1(a)に示す。試験時間とともに腐食速度は減少し、6カ月目以降 $0.01 \text{mm}/\text{年}$ 以下である。初期皮膜管は製造のままの管（初期皮膜のない管）より常に小さい腐食速度を示すが、その差は試験時間とともに小さくなる。また鉄注入下では、6カ月目まで鉄無注入より小さい腐食速度を示す。

塩素処理下で、S B 洗浄管における腐食速度および局部腐食深さの経時変化に及ぼす初期皮膜および鉄注入の影響を図 3-1 (b) および図 3-2 に示す。腐食速度は、試験時間 6 カ月目までは塩素無処理で S B 洗浄管の場合と同様、試験時間とともに腐食速度は一様に減少し、かつ初期皮膜管あるいは鉄注入管では小さい腐食速度を示す。しかし 6 カ月を過ぎると腐食速度が増大する場合が見られ、初期皮膜管が製造のままの管より大きい腐食速度を示す場合がある。局部腐食深さは、初期皮膜の有無にかかわらず同程度の値を示し、かつ 6 カ月目以降急増している。鉄注入管では若干小さい値を示す。

以上の腐食発生に及ぼす経時変化の影響に関する試験結果から、塩素処理下で低頻度 S B 洗浄管でも 初期皮膜は少なくとも 6 カ月間は有効であった。その後初期皮膜が破壊され腐食が進行しはじめると、塩素処理下では初期皮膜のない場合より激しく腐食が進行することがある。鉄注入による皮膜の修復は鉄注入条件や S B 洗浄条件に依存するが、本試験条件 (0.01 ppm 連続注入、10 個/回/週) では十分期待できないと考えられる。

3.3.3 テスト No. 2

3.3.3.1 初期皮膜

初期皮膜の性状並びに育成条件の影響は、テスト No. 1 の場合とほとんど同一である。

3.3.3.2 耐久試験

テスト No. 1 との耐久試験条件の違いは、育成した 8 種類の初期皮膜管を乾燥させることなく耐久試験に供したこと、塩素処理を実施しなかったこと、製造のままの管 (初期皮膜のない管) を試験に供しなかったこと、試験期間が短いこと等である。

耐久試験後の付着物の外観は、テスト No. 1 の場合とほとんど同一である。付着物量と伝熱性能、付着物成分、耐食性に及ぼす試験条件の影響はテスト No. 1 の場合とほぼ同様である。

3.3.4 テスト No. 3

3.3.4.1 初期皮膜

S B 洗浄なしの条件下で初期皮膜を育成した。

初期皮膜の付着物量、付着物成分および分極抵抗値を表 3-7 に示す。初期皮膜の性状並びに育成条件の影響は、テスト No. 1 および No. 2 の場合と異なり、塩素処理下においても無処理下とほぼ同様の皮膜が育成された。分極抵抗値は皮膜育成後の自然乾燥により数倍大きくなっている。

3.3.4.2 耐久試験

8 種類の初期皮膜管と 3 種類の初期皮膜のないの管を試験に供した。

耐久試験後の付着物の外観はテストNo. 1 およびNo. 2 の場合とほとんど同一である。

付着物量と伝熱性能、耐食性に及ぼす試験条件の影響はテストNo. 1、No. 2 の場合とほぼ同様である。

3. 4 考察

3. 4. 1 初期皮膜最適育成条件

初期皮膜育成要因として、皮膜育成前の管内面の汚れ除去のためC B洗浄、次に初期皮膜育成時における鉄注入濃度と期間および塩素処理、S B洗浄さらに皮膜育成後の自然乾燥を取りあげ、初期皮膜育成直後の皮膜性状と長期間にわたる耐久試験結果から初期皮膜の最適育成条件を検討した。

初期皮膜育成直後の皮膜の色調、光沢、密着性等の外観状況と分極抵抗値は、育成条件によって大幅に異なる場合があった。S B洗浄下で育成した皮膜は、赤褐色の光沢を有する緻密で硬質な密着性のある外観上良好なものであったが、分極抵抗値は必ずしも大きくなく、伝熱性能も他の条件下で育成した皮膜と大差がないことから、このような皮膜が初期皮膜として最良なものとは認められなかった。テストNo. 1～No. 3の3回の試験結果をみると分極抵抗値は、塩素処理と皮膜育成後の自然乾燥の影響を受ける場合がある。したがって塩素無処理と自然乾燥が望ましい。一方、C B洗浄とS B洗浄の影響は見られず、これらの処理は必要ないと考えられる。特に塩素処理とS B洗浄の併用下では防食皮膜が育成されない場合があるので、このような処理を避けることが望ましい。

次に付着物量と伝熱性能については、塩素処理あるいはS B洗浄の実施が有効であり、これらの処理を実施しない場合には最大5%の熱貫流率の低下を生じた。しかしこの程度の低下は設計基準値からみても問題になるほどのものではなく、さらに、数カ月間の通水後には、このような初期皮膜育成直後の伝熱性能の差はなんら問題にならない程度まで小さくなった。したがって初期皮膜の伝熱性能を向上させるための塩素処理やS B洗浄処理は必要ない。

耐久試験における耐食性（腐食度と腐食深さ）は耐久試験のS B洗浄の影響を強く受けるが、初期皮膜育成条件の影響は必ずしも明瞭でない。

初期皮膜育成条件としてC B洗浄なし、塩素処理なし、自然乾燥が望ましい。以上の結果から初期皮膜育成条件を要因別に提示すれば次のようである。

- 1) 初期皮膜育成前の洗浄：必要なし
- 2) 初期皮膜育成時の塩素処理：望ましくない
- 3) 初期皮膜育成時のS B洗浄：必要ない
- 4) 初期皮膜育成後の自然乾燥（滞留水のブローのみ）：1週間程度の実施が

望ましい

5) 鉄注入濃度と期間：鉄 0.1～0.5 ppm×連続10日間あるいは1 ppm×連続3日間

3.4.2 初期皮膜の防食効果

初期皮膜の防食効果とその有効性の限界について、皮膜剥離作用と水質の腐食性の観点から得られた結果を整理すると表3-11のようになり、三つのタイプに分類される。ここで皮膜剥離作用としてSB洗浄、漂砂の流入があげられ、水質の腐食性として海水の清浄度、塩素処理、通水開始時期等が上げられる。表3-5の三つのタイプを腐食量と通水時間の関係で模式的に示すと図3-3のようである。

タイプ1は、皮膜剥離作用が小さくかつ水質の腐食性が強くない場合であり、初期皮膜の有無にかかわらず腐食が生じ難い場合である。テストNo.1の〈低頻度SB洗浄あり〉×〈塩素なし〉がこれに相当する。

タイプ2は、皮膜剥離作用が小さく初期皮膜が長時間にわたって存続するが、水質の腐食性が強く、製造のままの管（初期皮膜なし管）では大きい初期腐食速度を示し、初期皮膜の防食効果が顕著に生じる場合である。鉄注入により皮膜の修復を図ることによって、初期皮膜の防食効果を持続させることが可能になる。

タイプ3は、水質の腐食性にかかわらず皮膜剥離作用が大きい場合であり、初期皮膜の防食効果は皮膜破壊の生じるまでの期間（図中のB点）に限られ、その後は激しい腐食が生じる。したがって初期皮膜の有効期間は、主としてSB洗浄頻度あるいは混入漂砂の粒径と濃度により決り、鉄注入による皮膜修復は余り期待できない。

テストNo.1の〈塩素あり〉×〈低頻度SB洗浄あり〉がこれに相当し、初期皮膜の有効期間は6カ月間位と考えられる。

なお本分類に際し規定した皮膜剥離作用の大小は、限定されたSB洗浄頻度や漂砂粒径等の条件だけでなく、鉄注入や第2章で述べた生物皮膜付着等の水質側要因に関係する皮膜修復作用との相対的な関係によって決まるものである。したがってSB洗浄頻度が同一であっても、皮膜修復作用の小さい鉄無注入や冬季の通水下では皮膜剥離作用が大きい。一方、皮膜修復作用の大きい鉄注入、塩素無処理や夏季の通水下では皮膜剥離作用が小さい。このことを示す典型的例がテストNo.1のSB洗浄頻度10個/回/週のケースで、塩素無処理でしかも夏季の通水開始のため生物皮膜付着の多かった条件においては、皮膜剥離作用が小さいタイプ1に属し、一方、塩素処理下すなわち生物皮膜付着のない条件下においては、皮膜剥離作用が大きいタイプ3に属すると判断される。以上の考察から初期皮膜の防食効果が顕著に見られるのは、皮膜剥離の生じ難い環境

(例えば低頻度S B洗浄、漂砂の混入が少ないタイプ1のケースや、腐食性の強い水質、例えば高水準の塩素処理を行なった清浄海水、塩素処理との関連で富マンガン皮膜を生成する海水、硫黄イオンを含む海水で、タイプ2のケース)においてである。一方、初期皮膜の防食効果に限界があるのは、皮膜剥離の生じ易い環境(例えば高頻度S B洗浄、高濃度大粒径の漂砂が混入するタイプ3のケースで、インレット部、異物閉塞部周辺も含む)である。ただし後者の場合においても、大きい分極抵抗値を有する初期皮膜は、インレットアタック対策として実施される陰極防食を有効なものにするので、初期皮膜を育成しておくことは、インレット部分で初期皮膜の局部的剥離が生じた場合でも、インレットアタック防止上有効であると考えられる。

長期間通水後の皮膜組成は、テストNo.1の結果に示すように、育成直後の組成と大幅に異なる場合があり、長期間の通水中に皮膜の新陳代謝の生じることを示している。皮膜組成の入れ替わり(新陳代謝)に関連し、富マンガン皮膜がその後の鉄注入によって富鉄皮膜になること⁶⁾や、一方、硫黄イオンを含む海水中で生じる硫化銅皮膜は、その後の鉄注入によっても、富鉄皮膜にならないこと⁷⁾が報告されている。初期皮膜の防食効果の限界をさらに詳細に議論するには、S B洗浄等の皮膜剥離作用(機械的作用)に加えて、上述の皮膜の新陳代謝に伴う皮膜諸特性(化学的作用)の変化を考慮すべきであり、そのためには皮膜成分、分極抵抗値、腐食発生状況等と水質との関係について、より詳細な経時変化調査が必要であると考えられる。

3.5 結言

アルミニウム黄銅復水器管の耐食性が、通水開始時に管内面に形成される水酸化鉄皮膜(初期皮膜)に著しく依存することが明らかにされている。本研究では、初期皮膜の育成法に関しいくつかの要因を検討し、最適育成条件を明らかにすることを目的とし、多奈川発電所に設置したモデルコンデンサにより、清浄海水を用いて1カ年にわたる実験を行ない次の結果を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状と耐久試験後の耐食性から初期皮膜最適育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・初期皮膜育成前の細管内面の洗浄：C B洗浄あるいは酸洗浄を行なう必要はなく、製造のままの状態での鉄注入を行なえば良い。
- ・塩素処理：鉄注入時の塩素処理は皮膜形成を阻害することがあるので望ましくない。
- ・S B洗浄：鉄注入時のS B洗浄は固着性の緻密な皮膜を形成するが、この皮膜

がS B洗淨なしのものより優れているとは言えず、したがってS B洗淨を行なう必要はない。

・鉄注入法：鉄0.1～0.5ppm×10日間連続注入あるいは1ppm×3日間連続注入。

・初期皮膜育成後の自然乾燥（滞留水のブロー）：7日間程度の実施が望ましい。

2) 初期皮膜の防食効果は皮膜の剥離が生じ難く、かつ腐食性の強い水質（例えば高水準塩素処理海水、水温が低く天然海水による生物皮膜形成の行われにくい時期）において顕著である。一方、皮膜剥離の生じ易い環境（例えば高頻度S B洗淨、インレット部分、異物閉塞部周辺）では長期間にわたる防食効果は期待できない。

3) 最適育成条件下で育成した大きい分極抵抗値を有する初期皮膜は、陰極防食を有効なものにするので、インレットアタック対策としても有効である。

4) 初期皮膜の防食効果の限界は主としてS B洗淨頻度によるので、S B洗淨を低頻度に管理し初期皮膜の剥離を抑制するとともに、鉄注入を海水の清浄な時期を選んで適宜実施し、皮膜の修復を図ることがアルミニウム黄銅管の耐食性を持続させるうえで重要であると考えられる。

第3章文献

- 1) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、小木曾昭夫：火力原子力発電、23、207 (1972)
- 2) 山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、25、769 (1974)
- 3) 佃俊雄、川辺允志：火力原子力発電、25、985 (1974)
- 4) 安藤秀一、山口誼、恩田勝弘、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、24、375 (1973)
- 5) 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：住友軽金属技報、11、187 (1970)
- 6) 佐藤史郎、野世溪精：住友軽金属技報、11、271 (1970)

表3-1 試験条件

テスト No.	初期皮膜					耐久試験					組合せ	
	育成期間	CB洗淨 (A)	育成条件			乾燥 (E)	期間	試験条件				
			鉄注入 (B)	塩素処理 (C)	SB洗淨 (D)			試験料 (A)	鉄注入 (B)	塩素処理 (C)		SB洗淨 (D)
1*1	'73 5/29 }	A ₁ : 25φ×60コ	B ₁ : 0.1 ppm	C ₁ : 0.2 ppm 残留連続	D ₁ : 25φ ×10コ /回/日	E ₁ : 自然乾燥	'73 6/14 }	A ₁ : 初期皮膜 (1種類)	B ₁ : 0.01 ppm 連続	C ₁ : 0.2 ppm 残留連続	D ₁ : 25φ×10コ /回/週	A ₁₋₂ B ₁₋₂ C ₁₋₂ D ₁₋₂ 2×2×2×2 (16通)
	'73 6/14 (17日間)	A ₂ : なし (1日間)	連続	C ₂ : なし D ₂ : なし (10日間)			'74 6/26 (362日間)	A ₂ : 製造のまま	B ₂ : なし	C ₂ : なし	D ₂ : なし	
2*1	'73 7/5 }	A ₁ : 24φ ×160コ	B ₁ : 1 ppm	C ₁ : 0.2 ppm 残留連続	D ₁ : 24φ× 1回/5分 残留連続(288コ/日)	E ₁ : なし	'73 7/10 }	A _{1-s} : 初期皮膜 (8種類)	B ₁ : 1 ppm× 1/2h/日*2	C ₂ : なし	D ₁ : 26φ ×6コ/ 回/日*2	A _{1-s} B ₁₋₂ D ₁₋₂ 8×2×2 (32通)
	'73 7/9 (4日間)	A ₂ : なし (1日間)	連続	C ₂ : なし D ₂ : なし (3日間)			'73 9/24 (71日間)	B ₂ : なし			D ₂ : なし	
3*1	'73 11/22 }	A ₁ : 24φ ×288コ	B ₁ : 0.5 ppm	C ₁ : 0.2 ppm 残留連続	D ₂ : なし	E ₁ : 自然乾燥 (2日間)	'73 12/5 }	A _{1-s} : 初期皮膜 (8種類)	B ₁ : 1 ppm× 1/2h/日*2	C ₁ : 0.2 ppm 残留連続	D ₁ : 26φ ×6コ/ 回/日*2	A ₁₋₁₁ B ₁₋₂ C ₁₋₂ D ₁₋₂ 11×2×2×2 (88通)
	'73 12/5 (13日間)	A ₂ : なし (1日間)	連続	C ₂ : なし (10日間)		E ₂ : なし (149日間)	'74 5/3 (製造のまま)	A ₁₀ : 酸洗淨*3 A ₁₁ : CB洗淨*4	B ₂ : なし	C ₂ : なし	D ₂ : なし	

*1 管内流速: テスト No 1 2.0 m/s, テスト No 2, 3 2.2~2.4 m/s *2 鉄注入とSB洗淨を同時に実施
*3 クロム硫酸溶液に5分間浸漬 *4 24φ×288コ/本/日、沸水中にて1日間実施(流速 2 m/s)

表3-2 初期皮膜の性状 (テスト No. 1)

育成条件			付着物量 (mg/cm ²)	分極抵抗値* (10 ⁴ Ωcm ²)
CB洗淨	塩素処理	SB洗淨		
×	×	×	1.27	10.0
		○	0.59	1.3
	○	×	0.61	4.2
○		○	0.42	0.8
	×	×	1.19	7.2
		○	0.98	4.6
○	○	×	0.76	2.7
		○	0.38	2.5

* 乾燥前に測定

表3-3 耐久試験後の付着物と伝熱性能
(テスト No. 1: 1カ年)

試験条件	初期 皮膜	鉄 注入	塩素 処理	SB 洗浄	付着物量 (mg/cm ²)	付着物成分 (%)			熱貫流率対 新管低下率 (%)
						Cu	Fe	Mn	
×	×	×	×	×	6.11	5.4	5.2	0.2	10.0
	×	×	×	○	0.90	—	—	—	0.8
	×	×	○	×	1.00	12.8	15.6	6.2	1.2
	×	×	○	○	0.84	—	—	—	0.1
	○	×	×	×	6.33	2.7	12.6	0.5	13.1
	○	×	×	○	1.32	—	—	—	3.8
	○	○	×	×	1.98	6.9	25.9	1.4	5.8
	○	○	○	○	1.78	—	—	—	3.9
○	×	×	×	×	8.00	5.1	5.4	0.3	11.3
	×	×	×	○	0.89	—	—	—	4.1
	×	×	○	×	1.81	13.0	16.6	3.9	4.0
	×	×	○	○	0.87	—	—	—	(-8.1)
	○	×	×	×	13.34	4.2	11.1	1.1	37.2
	○	×	×	○	1.53	—	—	—	6.8
	○	○	×	×	2.37	10.0	25.1	1.3	7.4
	○	○	○	○	2.33	—	—	—	2.0

表3-4 耐久試験後の腐食状況 (テスト No. 1: 1カ年)

試験条件	初期 皮膜	鉄 注入	塩素 処理	SB 洗浄	腐食量 mg/cm ² (×10 ⁻³ mm/y)	局部腐食深さ (mm)	
						最大	平均*1
×	×	×	×	×	4.7 (5.6)	(0)	(0)
	×	×	×	○	5.2 (6.2)	(0)	(0)
	×	×	○	×	7.9 (9.5)	(0)	(0)
	×	×	○	○	11.2 (13.5)	0.32	0.26
	○	×	×	×	4.7 (5.6)	(0)	(0)
	○	×	×	○	4.2 (5.1)	(0)	(0)
	○	○	×	×	5.4 (6.5)	(0)	(0)
	○	○	○	○	8.1 (9.7)	0.22	0.07
○	×	×	×	×	4.6 (5.5)	(0)	(0)
	×	×	×	○	2.9 (3.4)	(0)	(0)
	×	×	○	×	5.3 (6.4)	(0)	(0)
	×	×	○	○	25.0 (30.1)	0.31	0.24
	○	×	×	×	4.9 (5.9)	(0)	(0)
	○	×	×	○	3.0 (3.5)	(0)	(0)
	○	○	×	×	4.9 (5.9)	(0)	(0)
	○	○	○	○	6.4 (7.7)	0.18	0.05

*1 長さ 1,300 mm を 7 等分し、この区間内のおのおのの最大値 (7 個) について平均したもの。また (0) とは 0.01 mm 以下

表3-5 初期皮膜の防食効果

タイプ	ケース	皮膜剝離性	海水の腐食性			通水時間 (ヵ月)	初期皮膜の防食効果
			清浄度	塩素処理	通水開始時期		
1	テスト No.1	S B洗浄:10コ/回/週	清浄	なし	6月	12	なし (腐食量小)
	テスト No.3	S B洗浄:なし	清浄	なし	12月	5	
2	テスト No.3	S B洗浄:なし	清浄	あり	12月	5	あり
3	テスト No.1	S B洗浄:10コ/回/週	清浄	あり	6月	12	なし (腐食量大)
	テスト No.2	S B洗浄:6コ/回/日	清浄	なし	7月	2	
	テスト No.3	S B洗浄:6コ/回/日	清浄	あり、なし	12月	5	

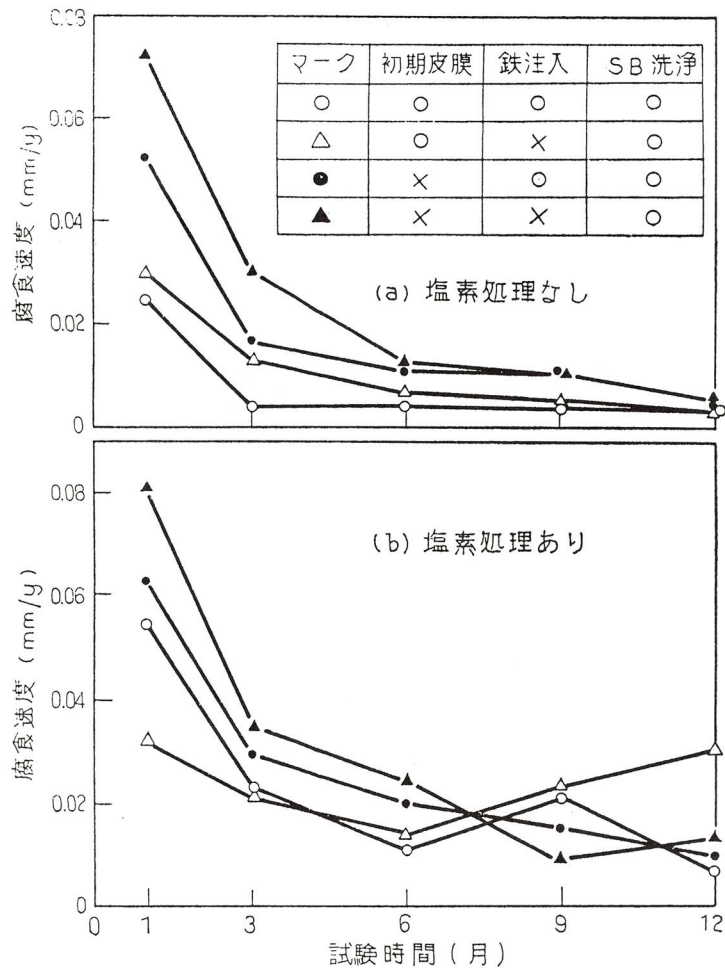


図3-1 腐食速度の経時変化に及ぼす初期皮膜および鉄注入の影響 (テスト No. 1)

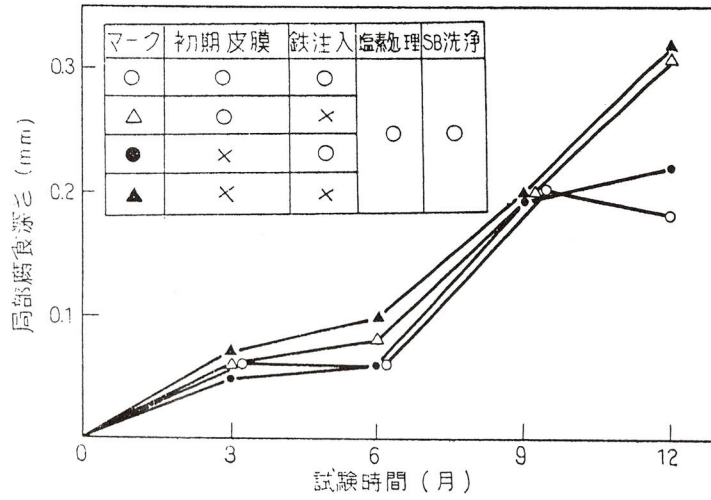
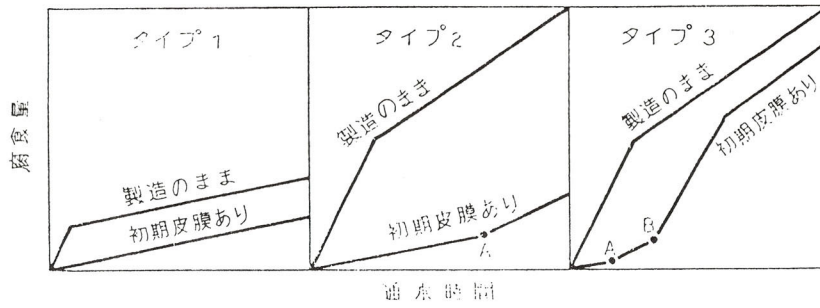


図3-2 局部腐食深さの経時変化に及ぼす初期皮膜および鉄注入の影響 (テスト No. 1)



	皮膜剝離作用 (S B 洗浄頻度)	水質の腐食性
タイプ 1	小	弱
タイプ 2	小	強
タイプ 3	大	強あるいは弱

A点：初期皮膜の破壊開始

B点：初期皮膜の破壊終了

図3-3 初期皮膜の防食効果

第4章 初期被膜育成法と育成後の鉄注入法—その2、汚濁海水のケース

4.1 緒言

関西電力（株）相生発電所で使用中のアルミニウム黄銅管の水酸化鉄皮膜は乾燥するとパリパリと剥離する現象が見られた。

相生発電所の使用海水は第2・3章の研究を実施した多奈川発電所のそれとは異なり、透明度は約6割に過ぎず、懸濁物質と濁度は約2～3倍である内湾性の汚濁水であることが判明したので、汚濁水に適した初期皮膜育成法を試験・検討した。

第3章で把握した初期皮膜最適育成条件のうち、次のものはそのまま採用した。即ち、

初期皮膜育成前の細管内面の洗浄：必要なし

塩素処理：望ましくない

スポンジボール洗浄（以下S B洗浄と記す）は濁度が多いため試験条件に取りあげた。

初期皮膜育成後の自然乾燥は水酸化皮膜の剥離との関係を見るため取りあげた。

4.2 試験方法

4.2.1 試験条件

試験に供した材料はアルミニウム黄銅管（J I S H 3 6 3 2 B s T F 2 - 0）であり、外径は25.4mm、肉厚は1.245mmである。

初期皮膜育成要因として次のものを選んだ。

1) 事前通水：復水器は通常2つの水室に分かれており、片水室ずつ鉄注入を実施することがある。初期皮膜育成に必要な期間を3～5日間とすると、一方の水室の管は最大5日間海水に接し（これを事前通水と呼ぶ）、その後鉄注入を受けることになる。事前通水が皮膜形成に及ぼす影響と、その対策としてのC B洗浄の可能性を検討するため、5日間の事前通水と、その後カーボランダムボール洗浄（以下C B洗浄と記す）を行う。

2) 鉄注入法：第3章の清浄海水での結果（1ppm×3日連続）と比較するため、1ppm×3日連続、および半分の濃度である0.5ppm×3日連続、ただし事前通水ありの場合は1ppmのみである。

3) C B洗浄：ボール通過間隔は5分、通過個数は12個／回、2回／日である。

4) 初期皮膜育成後の乾燥：乾燥期間は2日間である。

これらの要因と水準を組み合わせると表4-1に示すような試験を行った。

初期皮膜育成時の管内流速は 2.0 m/s （レイノルズ数は 4.6×10^4 ）、塩素処理は実施しない。

初期皮膜育成に先立って5日間、 2.0 m/s の海水を通過させた。

事前通水ありの管となしの管に対して鉄注入を所定期間行ない、さらにSB洗浄した管と洗浄なしの管を準備した。

こうして初期皮膜を育成した管を、そのままあるいは自然乾燥して耐久試験に供した。

耐久試験要因として次のものを選んだ。

1) 鉄注入法：鉄注入条件として $0.3\text{ ppm} \times 5\text{ H/日}$ 、 $0.05\text{ ppm} \times 5\text{ H/1回/週}$ 、 $0.1\text{ ppm} \times 3\text{ H/日} \times 5\text{ 回/週}$ である。

2) SB洗浄： $24\text{ 個/回} \times 2\text{ 回/週}$ 、 $6\text{ 個/回} \times 6\text{ 回/週}$ 、 $6\text{ 個/回} \times 2\text{ 回/週}$ 、 6 個/1回/週 、 $3\text{ 個/1回} \times 3\text{ 回/週}$ 、 $2\text{ 個/1回} \times 2\text{ 回/週}$ および 1 個/1回/日 である。

3) 海水停止ブロー：火力発電所の毎日の起動停止運用あるいは週末停止運用における海水停止を想定し、 28 H/1回/週 、 1 週間/1回/月 および 2 週間/1回/3月 である。

これらの要因と水準を組み合わせると表4-1に示すような試験を行なった。

テストNo. 1は、事前通水の影響と事前通水後のカーボランダムボール洗浄の効果、鉄注入の効果、初期皮膜育成後の乾燥の効果について検討することにし、3カ月間にわたって実施した。

テストNo. 2は、初期皮膜は最適育成条件で育成した初期皮膜管と製造のままの管（初期皮膜なし管）を試料とし、鉄注入の効果と、SB洗浄の効果とを検討することにし、1年間にわたって実施した。

テストNo. 3は、初期皮膜は最適育成条件で育成したものとし、鉄注入の効果とSB洗浄の効果に加え、通水期間中の海水停止ブローの影響を検討することにし、6カ月にわたって実施した。

4. 2. 2 試験装置

使用海水は相生発電所取水口のバースクリーンの前で水面下の約2mの深さから汲み上げられ、送水ポンプにより鉄注入部・流量計・SB投入部を経て試験管内に流入する。

4.3 試験結果

4.3.1 水質

実験期間中の海水水質を表4-2に示す。清浄海水ではあるが、懸濁物質が平均で7 mg/lと清浄海水の2倍以上であり、その点が清浄海水と異なる点である。

4.3.2 テストNo. 1

4.3.2.1 初期皮膜

初期皮膜の外観は、鉄注入なし管では、若干黄土色の汚れた地肌を示すのみであるが、鉄注入管では明らかに皮膜の形成が認められた。皮膜の外観はSB洗浄の有無によって大きく異なり、SB洗浄管では、茶褐色の薄い緻密な皮膜が形成されていたが、SB洗浄なし管では黄土色の波紋状生物皮膜が厚く付着していた。鉄注入下SB洗浄管の茶褐色皮膜をさらに詳細に観察すると事前通水の有無によって差が見られ、事前通水なしでは茶褐色皮膜が均一に形成されているが、事前通水管ではCB洗浄の有無にかかわらず筋状の模様が見られ、皮膜形成は不均一であった。

付着物量は表4-3に示すように、上述の外観状況とよく対応する。すなわち鉄注入なしの場合は0.1~0.2 mg/cm²と極めて低い値である。鉄注入下でもSB洗浄管は0.7~0.9 mg/cm²とやや低い傾向にあったが、SB洗浄なしの場合は1.4~4.5 mg/cm²とSB洗浄管の場合の2~数倍の値を示す。分極抵抗値を図4-1に示す。分極抵抗値は鉄注入なし管はいずれも約 $0.5 \times 10^4 \Omega$ と極めて低い値であるが、鉄注入管は $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 以上の値を示す。鉄注入管でも、事前通水を行うと分極抵抗値は相対的に低く、乾燥処理なしでは約 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ であるが、乾燥処理を行うと $2 \sim 4 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ と目標とした $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 前後の水準まで増加し、乾燥処理の効果が認められる。事前通水なしで鉄注入管の分極抵抗値は、鉄注入0.5 ppmでSB洗浄なし条件を除くと、乾燥処理なしで $7 \sim 9 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ と最も高い水準にあり、乾燥処理により $5 \sim 6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ に低下するものの、いずれの場合も防食性能を示す $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ を十分に越えていた。

伝熱性能を図4-2に示す。熱貫流率低下率は付着物量と同様、鉄注入なしの場合は約5%と少なく、鉄注入管でもSB洗浄を行うと1~9%と比較的小さな値になる。しかし、鉄注入下SB洗浄なしの場合は17~42%と極めて大きな低下率を示し、伝熱上好ましくない。

付着物成分を図4-3に示す。初期皮膜の鉄含有率は、鉄注入管、SB洗浄なしの管で19~26%の値を示し、SB洗浄管では37~44%の最も高い水準にあった。

SiO₂、灼熱減量は、SB洗浄管の方がSB洗浄なしの場合よりも低い値を

示し、鉄含有率とは逆の関係になった。

4. 3. 2. 2 テストNo. 1 (耐久試験)

(1) 付着物

付着物の外観は次のように大別される。耐久試験条件がS B洗浄なしの場合には、初期皮膜育成条件による差は見られない。鉄注入のない場合には灰白色の生物皮膜、鉄注入管は泥土状の黄褐色皮膜である。S B洗浄下で鉄注入管では、初期皮膜育成条件にかかわらず褐色の皮膜である。S B洗浄下鉄注入なしの場合は、初期皮膜形成条件により外観が異なる。すなわち、初期皮膜育成時に鉄注入なしで乾燥処理もない場合には灰白色の薄い皮膜、鉄注入なしで乾燥管あるいは鉄注入下S B洗浄なしの場合には耐久試験後も初期皮膜育成後と同様な茶褐色の薄い皮膜が残存していた。

なお、初期皮膜管において、耐久試験条件が鉄注入なしでS B洗浄管は、実験終了後に室内で自然乾燥させたところ、鉄皮膜が一部めくれて剥離する現象が見られた。

付着物量を表4-3に示す。初期皮膜の有無にはほとんど影響を受けないが、耐久試験時のS B洗浄の有無および鉄注入の有無に大きく依存する。

(2) 分極抵抗値

分極抵抗値は、初期皮膜育成条件(16条件)および耐久試験条件にかかわらず、いずれも $5 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上の値を示し、満足できる水準にある。

(3) 耐食性

最大腐食深さを図4-4に示す。最大深さで0.02mm以上の腐食が認められるのは、120本の供試管の内8本であった。いずれも初期皮膜なしの条件で〈鉄注入なし〉×〈S B洗浄あり〉の耐久試験に供されたものである。初期皮膜管は、いずれも最大腐食深さが0.01mmかそれ以下であり、健全である。

4. 3. 3 テストNo. 2 (耐久試験)

(1) 付着物と伝熱性能

初期皮膜育成後12カ月間通水後の付着物の外観は、初期皮膜管の場合、〈鉄注入なし〉×〈S B洗浄あり〉でも湿潤状態では茶色の薄い初期皮膜が完全に残存していた。しかし、乾燥し半割りする時に皮膜の局部的な著しい剥離が見られた。この剥離は、鉄注入なしの場合、S B洗浄の有無および頻度により程度は異なるもののすべての管に認められ、鉄注入ありの場合にはS B洗浄頻度が12個/週以上の場合に認められる。

伝熱性能を表4-4に示す。熱貫流率低下率はS B洗浄及び鉄注入の有無に依存し、初期皮膜の有無およびS B洗浄頻度にほとんど影響を受けない。

(2) 分極抵抗値

分極抵抗値を表4-4に示す。初期皮膜管の分極抵抗値は、通水条件にかかわらず $5 \sim 12 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ の値を示し、満足できる水準にある。乾燥し半割りする時に皮膜が剥離した部分について分極抵抗値を測定したが、いずれの剥離部も $3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上の値を示した。

(3) 耐食性

最大腐食深さを表4-4に示す。初期皮膜管は、いずれの試験条件下でも腐食深さは0.01mm以下であり、優れた耐食性を示している。初期皮膜なしの場合、〈鉄注入なし〉×〈SB洗浄あり〉で通水した管と鉄注入下SB洗浄頻度が12個/週以上の管で、最大深さ0.02mm以上の腐食が認められた。

4.3.4 テストNo.3 (耐久試験)

(1) 付着物と伝熱性能

6カ月間通水後の付着物の外観は、鉄注入なしでSB洗浄管では、乾燥すると皮膜のめくれ(剥離)が認められたが、〈鉄注入0.05ppm×5H〉×〈SB洗浄6個/1回/週〉で通水した管では皮膜のめくれは認められなかった。

〈鉄注入0.1ppm×3H/日×5日/週〉×〈SB洗浄6個/1回×2回/週〉で通水した管では、海水停止ブローがない場合に乾燥による皮膜のめくれがわずかにみられたが、28時間~2週間の海水停止ブローを行った管では乾燥しても皮膜のめくれは認められなかった。

熱貫流率低下率はSB洗浄および鉄注入の有無に依存し、SB洗浄頻度にほとんど影響を受けない。

(2) 分極抵抗値

分極抵抗値を表4-4に示す。鉄注入なしで高頻度のSB洗浄管で分極抵抗値が $1 \sim 4 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ まで低下しているが、その他の管は $9 \sim 15 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ の十分大きな値を示した。

(3) 耐食性

最大腐食深さを表4-4に示す。いずれの条件下でも腐食深さは0.01mm以下であり、優れた耐食性を示す。

4.4 考察

4.4.1 初期皮膜最適育成条件

初期皮膜育成要因として、事前通水と事前通水による汚れ除去のためのCB洗浄、次に初期皮膜育成時における鉄注入濃度と期間およびSB洗浄さらに皮膜育成後の自然乾燥を取りあげ、初期皮膜育成直後の皮膜性状と長期間にわたる耐久試験結果から初期皮膜の最適育成条件を検討した。

わずか5日間の事前通水でも、その後形成される初期皮膜は工場製造のままの管に形成した初期皮膜に比べて均一性に欠け分極抵抗値が低いので、事前通水はできれば避ける方が望ましい。

24個のCB洗浄は、事前通水による悪影響を緩和させる効果をほとんど示さない。すなわち事前通水により生じる悪影響因子は24個のCB洗浄では十分に除去できないことを示している。

今回の試験では鉄注入は0.5ppmと1ppmの2水準の濃度による3日連続注入を行ったが、皮膜諸特性の明確な差は見られず、0.5ppmの注入濃度でも分極抵抗値でみる限り十分な初期皮膜が形成されていると判断される。

SB洗浄は、次のような効果をもたらすことが判明した。

- ・初期皮膜の緻密化および密着性の向上
- ・初期皮膜の過大付着およびそれに伴う熱貫流率の大幅低下の防止
- ・初期皮膜組成における鉄含有率の増大および灼熱減量とSiO₂含有率の低減したがって、内湾性汚濁水においてはSB洗浄は必要と考えられる。

工場製造のままの管に形成された初期皮膜は、十分大きな分極抵抗値を示すので、乾燥処理を必要としない。しかし事前通水の皮膜は、筋状の模様が見られ乾燥前の状態では分極抵抗値が低いが、それが乾燥処理により増大するので、乾燥処理も有効である。

以上の結果から初期皮膜育成条件を要因別に提案すると次のようである。

- 1) 初期皮膜育成時の事前通水：望ましくない
- 2) 初期皮膜育成時のSB洗浄：中硬質26mmφ、12個/1回×2回/日
- 3) 初期皮膜育成後の自然乾燥：必要なし
- 4) 鉄注入濃度と期間：鉄0.5ppm×3日間連続

4.4.2 初期皮膜の防食効果

初期皮膜管を、鉄注入なしSB洗浄4～48個/週で12カ月間（テストNo.2）、あるいは36および144個/週で6カ月間（テストNo.3）通水したが、湿潤状態では初期皮膜が残存しており腐食の発生も認められなかった。したがって最適条件で初期皮膜育成しておけば、〈鉄注入なし〉×〈SB洗浄あり〉の条件で通水しても、耐食性への影響がないと言える。しかし実機の場合は、異物の混入による皮膜の損傷があることから、鉄注入の実施が望ましい。

4.4.3 水酸化鉄皮膜の自然乾燥による剥離（めくれ）

耐久試験に供した管を乾燥させると、一部の管で水酸化鉄皮膜がめくれて剥離する現象が見られた。

乾燥により水酸化鉄皮膜が剥離した部分は、 $3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上の分極抵抗値を示したことから早急に腐食することはないが、流入異物に対する保護性は低下

している。したがって、乾燥しても剥離が生じない条件について検討を行った。テストNo. 1 およびNo. 2 の結果に基づき、初期皮膜管について皮膜のめくれの有無を、耐久試験条件（鉄注入、S B 洗浄）と関連づけて整理した。その結果を図4-5に示す。鉄注入なしの場合は、S B 洗浄の有無（0～144個/週）にかかわらず皮膜のめくれが認められた。

鉄注入は、S B 洗浄頻度が12個/週以上の場合にめくれが認められ、9個/週以下の場合にはめくれが認められなかった。

鉄注入管で、S B 洗浄12個/週の場合には、鉄注入の少ない方がめくれの程度は軽微であった。

以上の結果から判断すると、初期皮膜を育成した管を乾燥しても皮膜がめくれないようにするには、鉄注入が必要不可欠であることがわかる。また鉄注入を実施する場合は、S B 洗浄を12個/週未満にとどめることが必要である。

4.5 結言

汚濁水を使用している相生発電所では乾燥によって鉄皮膜の剥離（めくれ）が見られたので、剥離（めくれ）を防ぐ鉄注入法について検討することを目的とし、相生発電所に設置したモデルコンデンサにより、汚濁水を用いて1カ年にわたる実験を行い次の結果を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状と耐久試験後の耐食性から初期皮膜育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・事前通水：望ましくない
- ・鉄注入法：鉄0.5ppm×3日間連続注入
- ・S B 洗浄：中硬質26mmφ、12個/1回×2回/日

2) 耐久試験の結果では、最適条件で初期皮膜を形成しておけば、〈鉄注入なし〉×〈S B 洗浄あり〉の条件で通水しても、耐食性の点で問題はなかった。しかし実機の場合には、異物の混入による皮膜の損傷が考えられること、あるいは万一皮膜が乾燥した場合のめくれ（剥離）を考慮すると、鉄注入の実施が望ましい。耐久試験で採用した鉄皮膜条件は、テストNo. 1では0.3ppm×5H/日（S B 洗浄：4～48個/週）、テストNo. 3では0.1ppm×3H/1回×5回/週（S B 洗浄：6個/1回×2回/週）と0.05ppm×5H/1回/週（S B 洗浄：6個/回/週）であり、いずれの場合にも耐食性の点で問題はなかった。これらの鉄注入条件を、1週間あたりの鉄注入総量に換算すると、テストNo. 1では10.5ppm・H/週、テストNo. 3では1.5および0.25ppm・H/週、になる。0.25ppm・H/週は、S B 洗浄が1回/週の場合の

実績であるので、S B 洗浄頻度を 2 回／週で運用する実機への適用から除外すると、本実験結果から推奨できる鉄注入総量は $1.5 \text{ ppm} \cdot \text{H}$ ／週以上となる。

鉄注入濃度および鉄注入時間は一律に決めるのは難しいが、注入頻度は皮膜が損傷したときの修復を考えると、毎日あるいは 5 日／週以上が望ましい。実際の運用では、鉄皮膜の形成状況を抜管調査あるいは水室観察等で把握し、必要に応じて増減を行えば良い。

3) テスト No. 1 の結果より、伝熱性能の点で S B 洗浄は必要である。しかし、S B 洗浄頻度の影響は比較的小さく、4～48 個／週で大差はなかった。また乾燥による皮膜の剥離（めくれ）を防止するには、鉄注入が必要不可欠であり、その際 S B 洗浄頻度を 12 個／週未満にとどめる必要がある。

S B 洗浄頻度はフジツボ付着の可能性の高い夏季には 2 回／週とし、それ以外の時期は 1 回／週で良いとすると、1 回の洗浄における管 1 本あたりの S B 通過個数は 3～5 になる。

表 4-1 試験条件

テスト No	初期皮膜						耐久試験				
	事前通水 (A)	事前通水後 CB洗浄 (B)	育成条件		乾燥 (E)	期間	試料 (F)	試験条件		海水停止 フロー (I)	組合せ
			鉄注入 (C)	SB洗浄 (D)				鉄注入 (G)	SB洗浄 (H)		
1	A ₁ : 5日間 A ₂ : なし	B ₁ : 25φ×12コ B ₂ : なし	C ₁ : 0.5ppm C ₂ : 1.0ppm C ₃ : なし (3日間)	D ₁ : 26φ×12コ/回 2回/日 D ₂ : なし (25回)	E ₁ : 自然乾燥 E ₂ : なし	3カ月	A ₁ B ₁ C ₂ D ₁₋₂ E ₁₋₂ A ₁ B ₂ C ₂ D ₁₋₂ E ₁₋₂ A ₂ B ₂ C ₁₋₃ D ₁₋₂ E ₁₋₂ (20種類)	G ₁ : 0.3ppm×5H/日 G ₂ : なし	H ₁ : 26φ×3コ/回 3回/日 H ₂ : 25φ×1コ/回 1回/日 H ₃ : なし	I ₁ : なし	F ₂ G ₁ H ₁₋₃ 20×2×3 (120通)
2	A ₂ : なし	B ₂ : なし	C ₁ : 0.5 ppm (3日間)	D ₁ : 26φ×12コ /回 2回/日 (3日間)	E ₂ : なし	12カ月	F ₁ : 初期皮膜あり F ₂ : 初期皮膜なし	G ₁ : 0.3ppm×5H/日 G ₂ : なし	H ₁ : 26φ2コ/回 2回/日 H ₂ : 26φ1コ/回 1回/日 H ₃ : 26φ6コ/回 2回/日 H ₄ : 26φ2回/回 2回/日 H ₅ : 26φ4コ/回 2回/日 H ₆ : なし	I ₁ : なし	F ₁₋₂ G ₁ H ₁₋₆ (24通)
3	A ₂ : なし	B ₂ : なし	C ₁ : 0.5 ppm (3日間)	D ₁ : 26φ×12コ/回 2回/日 (3日間)	E ₂ : なし	6カ月	F ₁ : 初期皮膜あり	G ₁ : 0.05ppm×5H/日 1回/日 G ₂ : 0.1ppm×3H/日 5回/日 なし	H ₁ : 26φ×6コ/回 6回/日 H ₂ : 26φ×24コ/回 6回/日 H ₃ : 26φ×6コ/回 1回/日 H ₄ : 26φ×6コ/回 1回/3回 H ₅ : 26φ×6コ/回 2回/日	I ₁ : 28回/回 1回/日 I ₂ : 1回/回 1回/日 I ₃ : 2回/回 1回/3回 I ₄ : なし	G ₁ H ₃ I ₄ G ₂ H ₄ H ₁₋₂ I ₄ (7通)

管内流速 : 2m/s
塩素処理 : なし

表4-2 実験期間中の海水水質

分析項目	平均	範囲
水温 (°C)	18.4	7.5~27.9
pH	8.1	8.0~8.4
COD (mg/l)	7	2~14
溶存酸素 (mg/l)	7.8	6.2~9.7
全鉄 (mg/l)	0.12	0.06~0.24
全硬度 (mg/l)	5.50×10^3	$4.80 \times 10^3 \sim 6.00 \times 10^3$
アルカリ度 (mg/l)	105	80~110
S ²⁻ (mg/l)	<0.01	<0.01
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0.10	0.04~0.17
塩素量 (‰)	17.31	12.39~18.64
電気伝導度 (μS/cm)	4.64×10^4	$3.41 \times 10^4 \sim 4.93 \times 10^4$
懸濁物質 (mg/l)	7	2~25

表4-3 耐久試験前後の付着量

テストNo. 1

初期皮膜形成条件				初期皮膜 形成直後	耐久試験(3ヵ月)後					
事前 通水	Fe ²⁺ 注入	SB 洗浄	乾燥 処理		Fe ²⁺ なし			Fe ²⁺ 0.3 ppm×5 hr/日		
					SB なし	SB 3回/週・3個/回	SB 1回/日・1個/回	SB なし	SB 3回/週・3個/回	SB 1回/日・1個/回
なし	なし	なし	なし	0.1	1.8	0.5	0.3	7.5	2.5	2.8
			あり	0.15	1.5	0.6	0.6	10.1	2.3	2.7
		あり	なし	0.1	2.3	0.8	0.6	8.0	2.5	3.0
			あり	0.15	1.4	0.7	0.5	9.8	2.4	2.7
なし	0.5 ppm 3日連続	なし	なし	2.6	1.9*	0.6*	0.6*	8.5	2.4*	2.7
			あり	2.7	5.5	0.6*	0.5*	8.3	2.4*	2.6*
		あり	なし	0.75	4.4	1.1	1.1	11.0	2.8	3.0
			あり	0.9	4.4	1.2	1.1	8.6	2.8	3.0
なし	1.0 ppm 3日連続	なし	なし	3.5	2.1*	0.5*	0.5*	6.7	2.3*	2.6*
			あり	4.5	7.3	0.5*	0.6*	8.9	2.4*	2.7*
		あり	なし	0.8	4.3	1.4	1.3	8.9	2.9	3.0
			あり	0.85	4.4	1.3	1.3	8.7	2.9	3.1
あり (CB) なし	1.0 ppm 3日連続	なし	なし	4.2	1.8*	0.7*	0.7*	7.7	2.5*	2.6*
			あり	3.8	6.0	0.7*	0.7*	6.9	2.5*	2.6*
		あり	なし	0.9	2.8	1.3	1.2	9.7	3.4	3.7
			あり	0.8	4.2	1.2	1.1	8.7	2.9	3.0
あり (CB) あり	1.0 ppm 3日連続	なし	なし	1.4	1.8	0.7*	0.7*	9.0	2.6	2.7
			あり	2.8	4.6	0.6*	0.6*	12.6	2.4*	2.8
		あり	なし	0.75	2.9	1.4	1.2	10.4	3.4	3.5
			あり	0.75	3.7	1.2	1.1	8.8	3.0	3.0

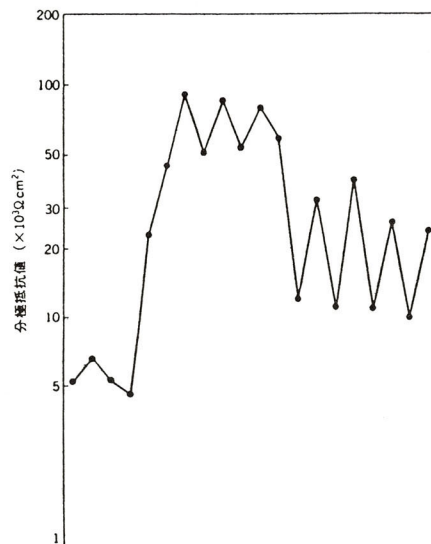
(注) *は初期皮膜形成直後に比して3ヵ月通水後の値が低下していることを示す。

(単位: mg/cm²)

表 4-4 耐久試験後の伝熱性能および分析抵抗値

テストNo. 2 テストNo. 3

No.	通水期間	Fe ²⁺ 注入	SB 洗浄頻度 個/週	海水停止 ブロー	初期皮膜あり管			初期皮膜なし管							
					分極抵抗値 10 ⁴ Ω cm ²	熱貫流率 低下率%	最大腐食 深さ mm	分極抵抗値 10 ⁴ Ω cm ²	熱貫流率 低下率%	最大腐食 深さ mm					
2	12ヵ月	なし	なし	なし	なし	8.1	25	<0.01	16.4	23	0.01				
					4	11.9	18	<0.01	9.6	16	0.13				
					7	8.1	15	<0.01	9.2	12	0.10				
					9	7.9	18	<0.01	11.9	16	0.11				
					12	9.6	16	<0.01	9.2	14	0.09				
					48	8.6	16	<0.01	3.2	9	0.08				
		0.3 ppm ×5 hr/日 ×7 日/週	なし	なし	なし	10.1	35	<0.01	10.6	35	<0.01				
					4	10.1	28	<0.01	8.6	26	<0.01				
					7	8.1	30	<0.01	9.2	31	<0.01				
					9	10.6	30	<0.01	11.9	29	<0.01				
					12	10.1	26	<0.01	4.9	24	0.03				
					48	10.3	27	<0.01	5.2	27	0.11				
					3	6ヵ月	なし	なし	なし	36	3.9	8	<0.01		
										144	1.4	6	<0.01		
0.05 ppm ×5 hr/日 ×1 日/週	なし	なし	6	13.9			14	<0.01							
			12	10.1			18	<0.01							
0.1 ppm ×3 hr/日 ×5 日/週	なし	なし	28時間	9.8			15	<0.01							
			1週間	11.5			11	<0.01							
			2週間	14.4	13	<0.01									



初期皮膜 形成条件	乾燥処理	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
	S B 洗浄	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
	Fe ²⁺ 注入	なし		0.5ppm		1.0ppm		1.0ppm		1.0ppm			
	事前通水	なし						あり CBなし		あり CBあり			

図 4-1 初期皮膜 の分極抵抗値 (テスト No. 1)

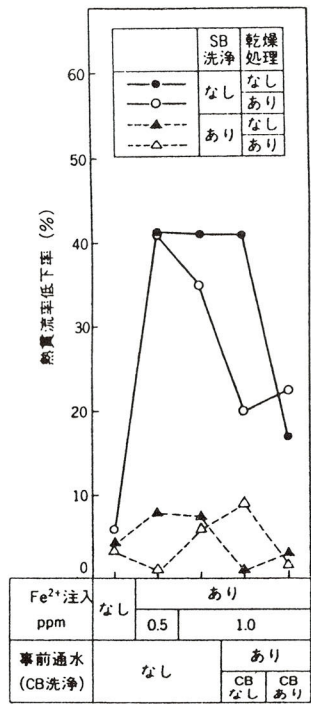


図4-2 初期皮膜の熱貫流率低下率 (テスト No. 1)

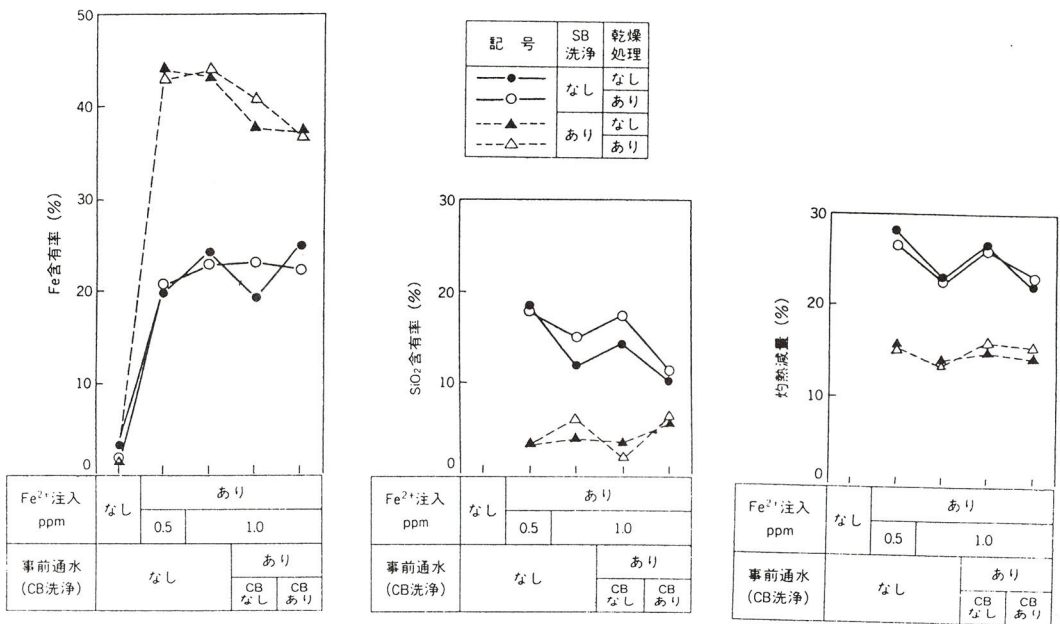


図4-3 初期皮膜の性状 (テスト No. 1)

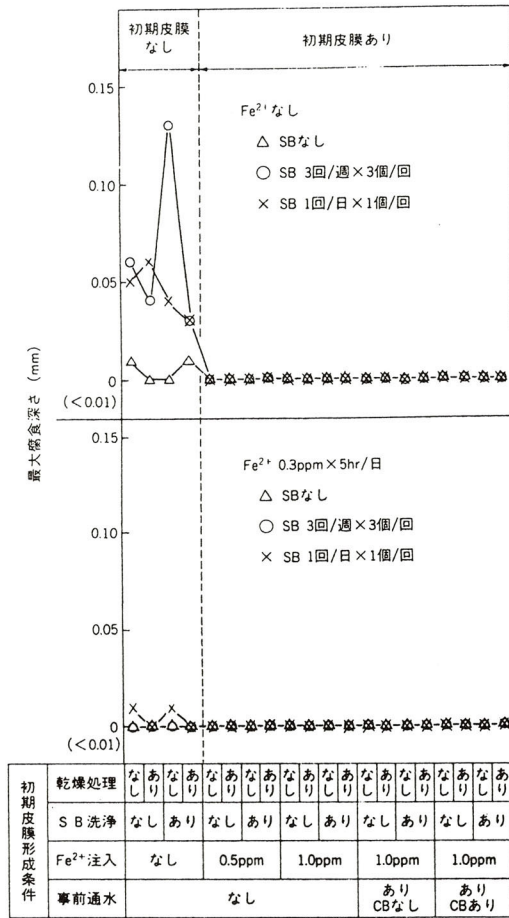


図4-4 耐久試験後の最大腐食深さ(テスト No. 1)

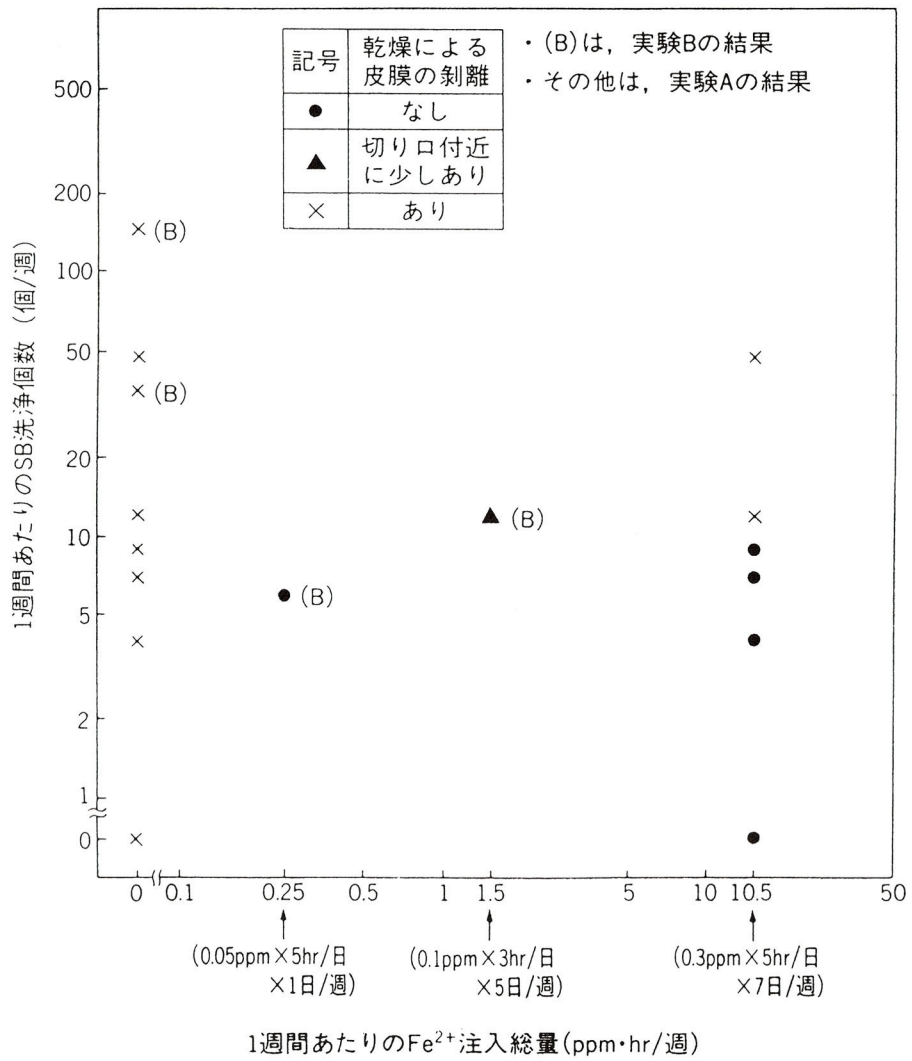


図4-5 最適初期皮膜管の乾燥による皮膜剥離に及ぼす長期通水条件の影響

第5章 初期皮膜育成法と育成後の鉄注入法－

その3、清浄海水、鉄注入点から復水器が遠いケース

5.1 緒言

鉄注入は復水器の入口近くで注入されるのが一般的であるが、四国電力（株）坂出發電所では鉄注入点から復水器迄の距離が遠く離れており、復水器へ到達するのに60秒を要している。この復水器管には固形物の擦過傷に沿って線上や点状の激しい潰食と、無数の微小な孔食が定検時に新規装着した管に多く生じた。潰食部には茶褐色の鉄皮膜でおおわれた進行が停止状態にある腐食跡と、金属肌を露出し分極抵抗値が $1.1 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ と鉄皮膜が必ずしも十分と言えない進行中と判断される腐食が認められ、1年程度で漏洩が多数発生した。

鉄注入は初期皮膜育成では $0.3 \text{ppm} \times 58$ 時間、初期皮膜育成後では $0.05 \text{ppm} 3 \text{H}/\text{日} \times 2$ 回/週であった。

鉄注入点から復水器迄の距離が長いと良好な鉄皮膜が生じないとされており、住友軽金属は500m以内¹⁾、古河電工は50m以内¹⁾を推奨している。

したがって鉄注入点から復水器迄の距離が長い場合の初期皮膜育成条件とその後の鉄注入条件について検討することは、復水器のメンテナンス上非常に重要である。

5.2 試験方法

5.2.1 試験条件

試験に供した材料はアルミニウム黄銅管（JIS H3632 BsTF2-0）であり、外径は25.4mm、肉厚は1.245mmである。

初期皮膜育成要因として次のものを選んだ。

1) 薬注法

短時間で初期皮膜を育成するため高濃度の連続薬注とし、鉄濃度は、第3章の結果に基き 0.8ppm とその半分の 0.4ppm 、薬注時間は第3章の結果より72時間よりも短縮できる可能性が大きいので、24、58および72時間に設定した。

2) 硫酸添加

発電所で広く採用されている $20\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と、沈殿生成を防止するために硫酸を添加した $25\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{H}_2\text{SO}_4$ である。なお

前者は6時間ごとに調整した。

3) 薬注点から復水器迄の距離

薬注点から復水器が遠い場合、鉄皮膜育成は阻害されるので、500m以内¹⁾や50m以内²⁾が推奨されている。また約270秒以降の測定において到達時間に反比例してFe²⁺の到達率が減少する³⁾との報告も見られる。そこで実際の発電所の状況を勘案して試験管を薬注直後(以下、到達時間0秒と記す)、薬注点からの到達時間が20秒、60秒の3点に設定した。

これらの要因と水準を組み合わせると表5-1に示すような試験を行った。

なお、塩素は注入せず、ボール洗浄も実施しなかった。

耐久試験要因として次のものを選んだ。

1) 初期皮膜

初期皮膜育成試験で最も良好と判断された条件、即ち鉄0.3ppm×58時間注入を適用して、薬注点からの到達時間を0秒、20秒および60秒に設定した。塩素処理は実施しない。

2) 鉄注入

坂出發電所の現行の鉄0.3ppm×2H/日×2回/週注入では、擦過傷試験結果⁴⁾によると修復期間の目標である1カ月以内での擦過傷の修復はやや難しいが、鉄0.3ppm×2H/日×4回/週注入では十分に修復されていた。しかし、熱貫流率の低下の少ない方が望ましいので、鉄0.3ppm×2H/日×3回/週注入を設定した。擦過傷が発生した際、常に修復を行うためには、低濃度連続注入方式が望ましい。擦過傷修復試験⁴⁾において、0.05ppmの残留塩素がすべて鉄の酸化に消費されるとすると、計算では鉄0.04ppmが消失することになる。この試験ではそれに0.01ppmを上乗せした0.05ppmで試験を行ったが、塩素の影響を余り受けなかった。そこで塩素に酸化される鉄を0.01ppmとし、上乗せ量は上記の間欠注入の条件での鉄注入量を連続注

入に換算した濃度、即ち、
$$\frac{0.3\text{ppm} \times 2\text{H}/\text{日} \times 3\text{回}/\text{週}}{24\text{H} \times 7\text{日}} = 0.01 \quad (\text{ppm})$$

とし、合計量0.02ppmを選定した。

3) 硫酸添加

間欠注入では現在発電所と同様に毎日調整し、硫酸を添加しない。

連続注入では、1%添加する。

4) 薬注点からの到達時間

初期皮膜育成試験と同じとする。

なお、流速は2.0m/s(レイノルズ数は 4.9×10^4)とする。

5. 2. 2 試験装置

試験装置の概略を図5-1に示す。使用海水は坂出発電所取水口カーテンウォール内、海底から約2mの深さから汲み上げられ、流量制御後、水処理（鉄注入）が行われ、試験管内に流入する。

試験管は、上流より長さ10cm（分極抵抗測定用）、長さ15cm（付着物測定用）、長さ2.1m（熱貫流率測定用）を軟質ビニール管にて連結して一組とし、これに薬注72時間用、58時間用、24時間用の3組を連結した。

薬注点からの到達時間を20秒間とするため、内径10cm、長さ2mの塩ビ管に0.1m/sで流す。この間の塩ビ管内面への鉄付着をできるだけ少なくするため、表面積の比率を小さくし、さらに流速を極端に遅くした。その後試験管へ流入する。

この管の後へ試験管を同様に連結し、さらに40秒間同様に時間経過後、最後の試験管に流入する。

5. 3 試験結果

5. 3. 1 水質

海水はpH8.0、塩素イオン約 1.9×10^4 ppm、溶存酸素約7ppm、COD1~3ppm、濁度1度、アンモニウムイオン0.1ppm以下の清浄海水である。

5. 3. 2 初期皮膜

初期皮膜の外観は、0.4ppm鉄注入の場合は、黄褐色のものが多いが、やや緑色を帯び、黒い感じがするものが見られる。

0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合は、0.4ppm鉄注入の場合より明るくなり、茶色味を帯びている。

0.8ppm鉄注入、硫酸添加ありの場合は、硫酸添加なしの場合よりさらに茶色味が濃くなっており、茶褐色を呈しているものが多い。

0.4ppm鉄注入の場合には全ての条件で、0.8ppm鉄注入の場合には24時間薬注のものに色調に不均一なものが多く、色調の薄いところは皮膜が薄い。薬注時間が長くなるほど色が濃くなる傾向が見られる。

0.8ppm鉄注入の場合には、薬注時間が長くなると下地皮膜の上に波紋状に表層皮膜を形成するが、硫酸添加なしの場合よりも硫酸添加ありの方が、その程度は大きい。

試験管への到達時間が長くなるととも色調は薄くなる傾向が見られる。

外観観察によると、0.4ppm鉄注入の場合の24時間薬注では初期皮膜育成は十分ではないが、58、72時間薬注のものは初期皮膜は一応育成されてい

ると判断された。

分極抵抗値を表5-2に示す。皮膜評価基準としては $2 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 以上で保護皮膜として良好な状態とされている⁵⁾。24時間薬注では、全ての条件でこの基準を満たすとは言えない。24時間薬注の試験管を乾燥させても必ずしも分極抵抗は増加するとは言えない。

58時間以上の薬注では試験管への到達時間の長短にかかわらず全て、この条件を満足している。

薬注を72時間に延長すると分極抵抗値が逆に低下するものも見られるが、全て、この条件を満足している。

試験管への到達時間が長くなるとともに分極抵抗値は増加するものが多い。

付着物量は表5-2および図5-2に示す通りで、上述の外観状況にほぼ対応しており、0.4ppm鉄注入の場合より0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合の方が、0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合より硫酸添加の場合の方が付着物量が多くなる傾向を示している。試験管への到達時間が長くなるとともに色調は薄くなるが、付着物量が増加しているケースが見られる。

付着物の組成を表5-3に示す。主成分は、有機物の指標とされている灼熱減量、銅、鉄であり、灼熱減量は28~63%を示す。24時間薬注、58時間薬注については試験管への到達時間が長くなるとともに灼熱減量の占める割合は増加する傾向を示している。

銅は16~45%と広範囲の値を示すが、付着物量の少ない0.4ppm鉄注入の場合で28~45%と多く、付着物量の多い0.8ppm鉄注入の場合では16~31%と少ない。

鉄は6~22%と広範囲の値を示すが、付着物量の少ない0.4ppm鉄注入の場合では6~17%と少なく、付着物量の多い0.8ppm鉄注入、硫酸添加の場合では13~22%と多い。

0.4ppm鉄注入の場合の24時間薬注を除いて、試験管への到達時間が長くなるとともに鉄の含有率は低下している。

鉄の付着量は表5-3および図5-3に示すように、0.4ppm鉄注入の場合より0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合の方が、0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合より硫酸添加の方が多くなる傾向を示している。

薬注時間が長くなるとともに鉄の付着量は増加する傾向を示している。

試験管への到達時間が長くなるとともに鉄の付着量は減少する傾向を示している。

伝熱性能を表5-4に示す。復水器の設計においては管清浄度は85%とされているものが多い。この数値を満足するのは0.4ppm鉄注入の場合の24時

間薬注と0.8ppm鉄注入、硫酸添加なしの場合の24時間薬注のうち薬注点からの到達時間0秒の試験管のみである。

薬注条件の管清浄度に及ぼす影響を図5-4に示す。薬注時間が長くなるとともに管清浄度は低下傾向を示している。試験管への到達時間が長くなるとともに管清浄度は低下している。

5.3.3 耐久試験

5.3.2で得られた初期皮膜育成試験結果のうち、最良の初期皮膜、即ち鉄0.4ppm×58時間注入で育成したものを2種類の鉄注入条件で1年間試験を実施した。

(1) 付着物と伝熱性能

耐久試験後の外観は、0.3ppm間欠注入管では黄褐色のほか、表面は生物皮膜に基づく白色味を少し帯びている。指でこすると僅かに付着してくる。ごく表面の生物皮膜主体の付着物が剥離し、指でこすった後は白色味がとれて黄褐色となる。

0.02ppm連続注入管では0.3ppm間欠注入管よりも色が少しく、指でこすっても色の変化は少ない。

薬注点からの到達時間0秒の場合には指で強くこすってもほとんど付着はなく、色の変化もない。薬注点からの到達時間20秒の場合には指で強くこすると、うすい黄褐色のものが僅かに付着する。こすったあとは白色味がとれて黄褐色を呈する。60秒の場合には黄褐色のほか表面は生物皮膜に基く白色味を帯びている。指で強くこするとごくうすい黄褐色のものが僅かに付着する。こすった跡はほとんど変化しない。

鉄注入期間による付着物量の変化を図5-5に示す。3カ月では付着物量は増加したが、0.3ppm間欠注入管では6カ月以降、0.02ppm連続注入管でも6カ月以降減少傾向を示し、12カ月では初期皮膜近くまで減少したものである。

付着物の減少は、付着物のうちの表面の波紋状の部分の減少によるものが多いと考えられる。12カ月では付着物量は減少し、皮膜は水酸化鉄皮膜としては良好な状態であり、付着物量の減少は伝熱性能からみても望ましいものである。

鉄注入期間による伝熱性能の変化を図5-6に示す。すべて新管の熱貫流率を100としたときの新管比で示した。3カ月で低下したのちは上昇傾向を示し、12カ月では79.1~88.4%を示している。0.3ppm間欠注入管では79.1~83.7%、0.2ppm連続注入管では83.7~88.4%であり、後者の方が良好である。

薬注点からの到達時間が長くなるとともに熱貫流率新管比は低下傾向を示す。

付着物成分を表5-5の中に示す。鉄の含有率は図5-7に示すように、薬注点からの到達時間0秒の試験管が6カ月から、それ以外の試験管では3カ月から減少傾向を示すものが多く、12カ月で5~11%であり、特に60秒の試験管では5~7%と少ない。

他方灼熱減量は図5-7に示すように薬注点からの到達時間が20秒になると減少傾向を示すが、60秒の試験管で逆に多い傾向を示している。灼熱減量は12カ月で22~28%であり、生物皮膜が相当多いことを示している。

銅は図5-7に示すように3カ月で減少し、その後はほぼ横ばいになり、初期皮膜育成時の腐食は大きいですが、その後は減少していることを示している。鉄付着量は図5-8に示すように3カ月では初期皮膜よりも増加したが、その後は減少傾向を示している。

灼熱減量は図5-8に示すように3カ月迄増加し、その後は減少している。

銅は図5-8に示すように6カ月迄ほぼ横ばい、その後は減少している。

(2) 耐食性

試験管を取り外した後、湿潤状態のまま持ち帰り、分極抵抗値を測定した結果を図5-9に示す。3カ月で既に $5 \sim 16 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ を示し、6カ月で少し低下したものもあるが $4 \sim 19 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 、12カ月ではすべての試験管で上昇し、 $9 \sim 22 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ に達している。全般的にみれば、時間の経過とともに上昇していくといえる。

(3) 鉄皮膜の密着性と付着強度

セロテープ法による鉄皮膜の密着性テスト結果を表5-5の中に示す。12カ月ではセロテープ法による鉄皮膜の密着性は良くなっている。

0.3ppm間欠注入管では0.02ppm連続注入管より鉄皮膜の密着性は良好で、薬注点からの到達時間、0秒、20秒では充分残留している。60秒でも局所的に表層が剥離しているだけである。

ジェット水流法による鉄皮膜の付着強度テスト結果を表5-5の中に示す。ジェット水流法による鉄皮膜の付着強度も12カ月では良くなっている。一番良好なのは0.02ppm×20秒連続注入であり、皮膜はほとんど剥離していない。0秒後では相当剥離し、残存皮膜は不十分である。その他は少量剥離しているだけである。

5.4 考察

5.4.1 初期皮膜最適育成条件

初期皮膜育成としては良好な皮膜の目安となる分極抵抗値 $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ を満

足することが必須条件であり、表5-2に示すように、24時間薬注ではこの条件を満足するとは限らない。したがって、24時間薬注では不足である。

58時間薬注では表5-2に示すように全ての条件で分極抵抗値は満足されているが、表5-4に示すように管清浄度の低下も大きい。しかし、薬注濃度の一番低い0.4ppmのケースで管清浄度の低下は一番小さく、管清浄度は74~83%の範囲である。したがって、今回試験した試験管への到達時間が60秒までの条件では0.4ppm×58時間が最も望ましい条件と言える。この方法により従来の報告^{5) 6)}より大幅に鉄注入の濃度の低減と薬注時間の短縮ができることが判明した。

分極抵抗値は58時間よりも短時間で良好な鉄皮膜の育成を示す $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ を満足すると考えられるので、オンラインで分極抵抗値を実測できれば、薬注時間をさらに短縮し、管清浄度の低下もより小さいところにとどめることが可能であると考えられる。

5.4.2 初期皮膜性状の比較

今回育成した初期皮膜の特性を前章までの結果と比較、検討する。

(1) 多奈川発電所での結果との比較

第3章で報告した多奈川でのモデルコンデンサでは鉄1ppm×72時間注入で薬注直後に試験管が設置されており、今回の鉄0.8ppm×薬注72時間、薬注点からの到達時間0秒試験管とほぼ同一条件であるので、これらを比較、検討してみる。

付着物量は、多奈川の $1.7 \sim 1.9 \text{ mg/cm}^2$ に対し、本試験では $2.4 \sim 4.2 \text{ mg/cm}^2$ と多いにもかかわらず、分極抵抗値は多奈川の $12 \sim 44 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ に対し、 $5.0 \sim 20 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ と小さい。

鉄の付着量は、多奈川の 0.5 mg/cm^2 に対し、 $0.5 \sim 0.8 \text{ mg/cm}^2$ と多いが、付着物量も多いため、鉄の含有率は多奈川の25%に対し、20%と少ない。このように、今回の方が鉄の付着量、付着物量が多いが、鉄の含有率は少なく、分極抵抗値は低い値を示している。分極抵抗値が小さいのは電気が通り易いということであり、皮膜が緻密でないことを意味しており、今回の方が皮膜としては良好でないと言える。

(2) 相生発電所での結果との比較

第4章で報告した相生でのモデルコンデンサは72時間薬注であり、鉄注入濃度は0.5ppmと1.0ppmで、薬注直後に試験管が設置されており、今回の鉄0.4ppmの系統と鉄0.8ppmの薬注72時間、薬注点からの到達時間0秒とほぼ同一条件であるので、相生でのグラフに今回のデータをプロットしてみる。分極抵抗値を比較すると図5-10に示すように、大差のない場合が多

い。付着物量は図5-11に示すように、今回の方が少ない傾向を示す。同じ分極抵抗値を示す場合には付着物量が少ない方が望ましいため、今回の方が良好な皮膜であると言える。

鉄含有率は図5-12に示すように、今回の方が少なく、付着物量の少ないことを考え合わせると、鉄の付着量も今回の方が少ないことになる。

SiO₂含有率は図5-13に示すように、今回の方が少ない。これは粘土鉱物の占める割合が少ないことを示しているが、相生は海水中の粘土鉱物が多いため、当然の結果と言える。

灼熱減量は図5-14に示すように、今回の方が大きく、鉄含有率が少ないのも灼熱減量が多いためであり、有機物が多いことが今回の特徴である。

管清浄度は図5-15に示すように、両者で大きな差は見られない。

(3) 坂出発電所での初期皮膜の特性

以上、今回の初期皮膜は多奈川と相生の中間と言える。相生は海水中の濁度が高く、多奈川よりも良質でないことから結果はうなずけるが、今回の鉄被膜が多奈川より良質でない理由は不明である。灼熱減量の多いことによるのではないかと考えられるが、多奈川の灼熱減量が分からないため推定の域にとどまらざるをえない。

5. 4. 3 薬注時間と初期皮膜の性状

薬注時間の初期皮膜性状に及ぼす影響を図5-16(a)に模式的に示す。付着物量、鉄付着量、鉄の含有率、灼熱減量の占める割合は薬注時間の延長とともに増加し、それに伴って分極抵抗値も増加し、熱貫流率は低下する。

5. 4. 4 薬注点からの到達時間と初期皮膜の性状

薬注点からの到達時間の初期皮膜の性状に及ぼす影響を図5-16(b)に模式的に示す。鉄付着量と鉄含有率は薬注点からの到達時間が長くなるとともに減少する傾向を示す。

灼熱減量は薬注点からの到達時間が長くなるとともに増加するが、これは熱貫流率の観点からは望ましいものではない。汚れ係数/乾燥重量は付着物の特性を表示するものであり、純粹の鉄皮膜では3前後、純粹の生物皮膜では70前後である⁶⁾が、今回の結果をプロットすると図5-17のようになる。0.4ppm薬注24時間では腐食生成物の占める割合が多いので小さい値を示している。0.4ppm薬注24時間の薬注点からの到達時間0秒(A系統24時間)を除くと全て3以上であり、このことは皮膜には生物皮膜も含まれていることを示している。薬注点からの到達時間が長くなるとともにこの値が増加する傾向にあることは、生物皮膜の占める割合が多くなることを示している。

伝熱性能も薬注点からの到達時間が長くなるとともに低下するが、これは熱抵

抗の大きい生物皮膜の増加によるものである。

5. 4. 5 鉄濃度、鉄注入絶対量と鉄付着量との関係

注入した鉄濃度、注入した鉄の薬注量と鉄付着量との関係を図5-18に示す。薬注量と鉄付着量との関係は二次曲線を示しており、このことは鉄濃度が2倍の方が鉄付着量が2倍以上となり、鉄の付着効率の良いことがわかる。これは、鉄濃度が高い方が管に付着できないような大粒子に成長するのを防止でき、言い換えれば付着できる状態にとどまっている鉄が多いことを示している。

したがって、薬注濃度×薬注時間すなわち注入する鉄の絶対量が同じ場合には、薬注濃度を増加して薬注時間を短くした方が、鉄の付着量が多くなり、より短時間で初期皮膜を育成できるという目標にかなっている。

5. 4. 6 付着物量と熱貫流率との関係

付着物量と熱貫流率との関係を図5-19に示す。付着物の増加とともに熱貫流率は低下するが、付着物量が同じ場合、薬注点からの到達時間が0秒の方が熱貫流率の低下は少ない。これは前述のように、熱抵抗の小さい灼熱減量、即ち生物皮膜の占める割合が少ないため、付着物の熱伝導率が大きくなるためであると考えられる。

5. 4. 7 硫酸鉄溶液への硫酸添加効果

初期皮膜の外観観察において硫酸を添加した方が良好であった。

しかし硫酸を添加すると図5-3に示すように鉄付着量も多く、図5-2に示すように付着物量も多くなる。熱貫流率の低下も大きいですが、分極抵抗値は必ずしも大きくない。

したがって、硫酸添加は特に必要ではない。

硫酸鉄溶液は注入のつど調整したが、一般的に硫酸添加しない場合には、調整後1時間後から濁りが生じ始め、時間とともに沈殿が増加⁷⁾する。したがって、有効な鉄濃度は調整後の時間経過とともに減少していき、その結果鉄の付着量は沈殿を生じない硫酸添加硫酸鉄溶液の方が多くなると考えられる。

5. 4. 8 初期皮膜の防食効果

鉄0.3ppm間欠注入管、鉄0.02ppm連続注入管とも、薬注点からの到達時間60秒迄の場合には良好な鉄皮膜が形成され、分極抵抗は $9 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上あった。

初期皮膜は永久に保たれるものではなく、今回の試験で見ると、図5-5に示したように3カ月迄は付着物量は増加しており、3カ月迄は初期皮膜はほぼ健全であったと考えられる。しかしその後付着物量の増加が見られないので、徐々に剥離量が付着量を上回ったものと考えられる。

5. 4. 9 初期皮膜育成後の薬注点からの到達時間の影響

図5-6に示したように熱貫流率は新管比79~88%を示したが、薬注点からの到達時間が長くなるとともに新管比は低下する。その点から言えば、鉄注入は復水器に近いところで注入するのが望ましい。薬注点からの到達時間が長くなるとともに、鉄の付着量は少なくなる一方、生物皮膜が多くなるために熱貫流率新管比が低下する。

5.4.10 初期皮膜育成後の間欠注入と連続注入との比較

鉄0.3ppm、2時間/1回×3回/週の間欠注入管と鉄0.02ppm連続注入管とを比較すると、12カ月後には両方とも良好な水酸化鉄皮膜が付着していたが、付着物量は後者の方が少なく、そのため熱貫流率新管比は良好であった。一方、分極抵抗値も十分保持されており、伝熱性能に着目すると後者がベターと言える。

鉄消費量は間欠注入の方が約半分であり、傷の修復は高濃度注入の方が望ましいので、これらの点では間欠注入の方がベターと言える。

しかし、間欠注入の場合、薬注点からの到達時間が60秒の場合、3カ月、6カ月では鉄皮膜の密着性が悪い点に留意が必要である。

5.4.11 耐久試験後の皮膜性状の相生発電所との比較

第4章で報告した相生発電所モデルコンデンサとの比較を表5-6に示す。付着物量の経時変化を図5-20に示す。相生では鉄0.3ppm×5H/日の注入であり、坂出の鉄0.3ppmの間欠注入管と注入濃度は同じであるが、注入時間は遥かに長く、しかも塩素処理なしであったため、付着物量は坂出より多い。しかし12カ月では坂出より少なくなった。

分極抵抗値は図5-21に示すように6カ月以降、坂出の方がやや良好であり、汚濁水である相生よりは緻密な水酸化鉄皮膜が坂出では形成されたことを示している。熱貫流率の対新管低下率も相生では塩素処理がないため、塩素処理下の坂出の方が遥かに良好である。

5.4.12 初期皮膜育成後の鉄皮膜の性状の変化

鉄注入期間による付着物量単位重量当たりの汚れ係数の変化を図5-22に示す。初期皮膜ではこの比は6~9であるが、通水時間とともに減少傾向を示しており、付着物は生物皮膜のより少ない、鉄皮膜のより多いものに変化していくことを示している。

鉄注入期間による付着物量単位重量当たりの分極抵抗値の変化を、図5-23に示す。6カ月までは多少のバラツキはあるが、低下傾向を示し、その後は増加傾向を示す。したがって6カ月以降は付着物が緻密になり、うすい付着物層でも良好な分極抵抗値を示し、伝熱性能にもいい影響を及ぼすことが推察される。

図5-24に示すように、鉄注入期間による単位汚れ係数当たりの分極抵抗値

の変化は6カ月迄はほぼ同じ数値を示すが、12カ月では上昇傾向を示し、6カ月以降は伝熱性能、耐食性能ともに良好な皮膜に変化していることがわかる。鉄注入期間による単位鉄付着量当たり分極抵抗値の変化は図5-25に示すように、3カ月までは低下傾向を示すが、3~6カ月ではほぼ横ばいとなり、12カ月では増加傾向を示す。このことは同一量の鉄が付着しても、その構造によって分極抵抗値は変化することを示唆しており、12カ月では緻密な水酸化鉄皮膜となり、分極抵抗が増加したものと考えられる。

付着物量と分極抵抗値との関係を図5-26に示す。初期皮膜ではその勾配が小さく、ポーラスな付着物であることを示しているが、12カ月では明らかに増加し、緻密な付着物となったことを示している。

付着物量と熱貫流率との関係を図5-27に示す。初期皮膜では勾配が急であり、生物皮膜を多く含むことを示唆しているが、12カ月では勾配はゆるやかとなり、生物皮膜の含有率の少ない伝熱性能上良好な皮膜に変化していることがわかる。

5.5 結言

ボール洗浄装置のない場合には初期皮膜による熱貫流率の低下は無視できない。初期皮膜は熱抵抗ともなるので、耐食上十分にして最低限の適正な育成にとどめることが望まれるが、その点についての報告は見当たらない。そこで初期皮膜育成適正化を目標とし、坂出發電所に設置したモデルコンデンサにより、清浄海水を用いて1年間にわたる実験を行い、次の結果を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状から初期皮膜育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・鉄注入法：鉄0.4ppm×58時間連続注入
- ・硫酸添加：特に必要ない
- ・初期皮膜育成後の自然乾燥：特に必要ない

なお塩素処理は実施せず、ボール洗浄も実施しない。

本方法によれば、薬注点から試験管への到達時間が60秒でも初期皮膜の育成ができる。

2) 初期皮膜育成条件に関して新しい知見が得られたが、そのうちの主なものは次の通りである。

- ・薬注点から試験管への到達時間が長くなるとともに鉄の付着量は減少するため、薬注点から復水器までの距離が短い方が鉄付着の観点からは望ましい。今回の試験では、薬注点からの距離が長くなると生物皮膜が多くなり、伝熱性能にとっては良くなかった。

・硫酸を添加すると、鉄の付着量は多くなり、付着物量も増加する。

硫酸を添加すると長時間貯蔵しても沈殿が生成しないので硫酸添加は望ましいが、分極抵抗値への効果は必ずしも見られなかった。

3) 初期皮膜は3カ月は維持されるが、その後は耐久試験時の鉄注入による水酸化鉄皮膜と新陳代謝していくものと推察された。

4) 12カ月に及ぶ耐久試験から判明した主要な事項は次の通りである。

鉄0.3ppm×2H/1回×3回/週、鉄0.02ppm連続注入のいずれの方法でも良好な鉄皮膜を維持していけることが分かった。

間欠注入と連続注入とを比較すると、連続注入の方が付着物量が少ないため伝熱性能は良好であった。

しかし、注入する鉄の絶対量は多くなるのでコストアップとなる。さらに傷の修復の点からは高濃度注入の方が望ましいので、間欠注入の方がベターと判断される。

鉄注入点と復水器との位置関係については、60秒後では明らかに生物皮膜の含有率が多くなり、そのため伝熱性能が悪くなる。鉄皮膜の密着性も60秒後では悪い。したがって復水器までは20秒以内が望ましい。

長期間の通水中に鉄皮膜は段々緻密化が進み、密着性、付着強度も良好になっていき、単位付着物量当たりの分極抵抗値は良好となっていく。さらに伝熱性能も良好となっていく。

第5章文献

- 1) 渥美哲郎：復水器管の腐食と防食技術ならびに検査方法、8、電気化学会・海生懇復水器工学講習会テキスト、住友軽金属
- 2) 西島直道：古河電工時報No. 70 25 (1980)
- 3) 石本裕保：日本材料学会腐食防食部門委資料、No. 166、11 (1992)
- 4) 和田博征、豊永弘典、野中孝純、重松快哉、小汐政明、川辺允志：火力原子力発電、49、315 (1998)
- 5) 海生生物汚損対策懇談会：銅合金復水器管分極抵抗測定方法、12 (1990)
- 6) 川辺允志：復水器工学ハンドブック、248、愛智出版、1994
- 7) 古河電工技術部技資-20

表5-1 試験条件

育成期間	初期被膜				組合わせ	期間	試験条件			薬注点からの到達時間 (D)	組合わせ
	育成条件			薬注点からの到達時間 (D)			試験条件	薬注点からの到達時間 (D)			
	鉄濃度 (A)	硫酸添加 (B)	鉄注入時間 (C)						試料 (A)		
1996. 4. 24 ~ 27	A ₁ : 0.4 ppm A ₂ : 0.8 ppm 連続	B ₁ : 1% B ₂ : なし	C ₁ : 24H C ₂ : 58H C ₃ : 72H	D ₁ : 0秒 D ₂ : 20秒 D ₃ : 60秒	A ₁ B ₂ C ₁₋₃ D ₁₋₃ A ₂ B ₂ C ₁₋₃ D ₁₋₃ A ₂ B ₁ C ₁₋₃ D ₁₋₃ (27通)	1996. 10. 25 ~ 1997. 10. 24 (1年間)	A ₁ : 初期皮膜*	B ₁ : 0.3 ppm 2H/回 1回/W B ₂ : 0.02 ppm 連続	C ₁ : 1% C ₂ : なし	D ₁ : 0秒 D ₂ : 20秒 D ₃ : 60秒	A ₁ B ₁ C ₂ D ₁₋₃ A ₁ B ₂ C ₁ D ₁₋₃ (6通)

管内流速 : 2.0 m/s 塩素処理 : 初期皮膜育成時なし、耐久試験時 0.05 ppm 残留塩素 SB洗浄 : なし
 * 0.4 ppm 硫酸添加なし、58時間注入、薬注点からの到達時間は耐久試験条件のそれと同じ

表5-2 分極抵抗値・付着物量

鉄濃度	薬注時間	薬注点からの到達時間	分極抵抗値 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$)		付着物量 (mg/cm ²)
			湿潤状態	乾燥状態	
0.4 ppm	24 h	0 秒	1.9	1.8	1.1
		20 秒	1.8	2.1	1.1
		60 秒	3.0	1.8	1.1
	58 h	0 秒	4.0	3.4	1.0
		20 秒	4.1	3.1	1.2
		60 秒	4.4	5.9	1.3
	72 h	0 秒	3.5	3.3	1.1
		20 秒	20	12	1.3
		60 秒	4.2	4.8	1.4
0.8 ppm	24 h	0 秒	1.9	2.0	0.8
		20 秒	5.3	5.8	1.1
		60 秒	5.4	4.8	1.1
	58 h	0 秒	6.9	4.7	2.1
		20 秒	9.4	12	2.3
		60 秒	7.8	6.7	2.3
	72 h	0 秒	5.0	4.7	2.4
		20 秒	20	19	2.7
		60 秒	30	12	2.7
0.8 ppm 硫酸添加	24 h	0 秒	2.4	4.4	1.3
		20 秒	1.8	3.5	1.7
		60 秒	2.1	3.3	1.5
	58 h	0 秒	12	7.9	3.4
		20 秒	16	21	3.6
		60 秒	19	18	2.9
	72 h	0 秒	20	14	4.2
		20 秒	18	18	4.5
		60 秒	15	11	3.3
新 管			0.16	—	—

表5-3 初期皮膜の付着物成分

(mg・括弧内：%)

鉄濃度	薬注時間	薬注点からの到達時間	Fe	Cu	Zu	Al	Si	Mn	灼熱減量
0.4ppm	24 h	0秒	5.8(6.1)	42.4(44.9)	13.0(13.8)	0.8(0.8)	N. D.	N. D.	33.2(35.1)
		20秒	6.6(6.9)	38.1(39.8)	12.0(12.5)	0.7(0.7)	N. D.	N. D.	45.5(47.5)
		60秒	5.9(6.3)	38.8(41.7)	12.1(13.0)	0.6(0.6)	N. D.	N. D.	45.1(48.4)
	58 h	0秒	12.3(13.6)	31.5(34.9)	10.3(11.4)	0.6(0.7)	N. D.	N. D.	41.3(45.8)
		20秒	13.5(13.2)	36.0(35.2)	11.2(10.9)	1.6(1.6)	N. D.	N. D.	49.1(48.0)
		60秒	11.5(10.1)	42.7(37.6)	13.3(11.7)	1.9(1.7)	N. D.	N. D.	57.9(50.9)
	72 h	0秒	18.2(16.5)	31.0(28.1)	9.5(8.6)	1.5(1.4)	N. D.	N. D.	46.4(42.0)
		20秒	20.8(13.2)	44.1(28.1)	13.6(8.7)	1.9(1.2)	5.3(3.4)	N. D.	66.6(42.4)
		60秒	14.0(10.2)	46.8(34.0)	15.0(10.9)	2.1(1.5)	N. D.	N. D.	67.4(48.9)
0.8ppm	24 h	0秒	10.6(11.7)	23.9(26.4)	7.8(8.6)	1.2(1.3)	N. D.	N. D.	57.1(63.0)
		20秒	11.2(9.0)	33.3(26.9)	10.1(8.1)	1.5(1.2)	N. D.	N. D.	32.1(25.9)
		60秒	9.4(7.8)	36.8(30.6)	11.4(9.5)	1.6(1.3)	N. D.	N. D.	44.3(36.9)
	58 h	0秒	38.6(19.8)	39.9(20.5)	11.4(5.9)	1.7(0.9)	6.2(3.2)	N. D.	41.8(21.5)
		20秒	36.8(18.6)	43.8(22.2)	13.3(6.7)	2.2(1.1)	5.8(2.9)	N. D.	95.5(48.4)
		60秒	27.7(14.0)	58.2(29.5)	16.7(8.5)	2.6(1.3)	6.3(3.2)	N. D.	103.1(52.2)
	72 h	0秒	48.0(21.8)	50.5(22.9)	14.3(6.5)	2.2(1.0)	6.8(3.1)	N. D.	97.4(44.2)
		20秒	45.3(18.4)	58.3(23.7)	16.5(6.7)	2.7(1.1)	9.7(3.9)	N. D.	94.5(38.3)
		60秒	32.6(13.0)	62.4(25.0)	18.6(7.4)	3.1(1.2)	10.2(4.1)	N. D.	127.6(51.1)
0.8ppm 硫酸添加	24 h	0秒	23.4(19.7)	36.9(31.1)	11.4(9.6)	1.7(1.4)	N. D.	N. D.	45.1(38.0)
		20秒	24.2(14.8)	41.3(25.3)	12.3(7.5)	1.7(1.0)	5.6(3.4)	N. D.	62.9(38.6)
		60秒	18.8(13.1)	44.9(31.3)	13.8(9.6)	2.1(1.5)	7.1(4.9)	N. D.	62.9(43.8)
	58 h	0秒	70.1(19.8)	63.6(18.0)	18.1(5.1)	2.8(0.8)	7.8(2.2)	N. D.	116.6(32.9)
		20秒	62.4(16.7)	63.7(17.1)	18.4(4.9)	3.2(0.9)	7.4(2.0)	N. D.	122.9(32.9)
		60秒	41.5(13.7)	48.0(15.8)	14.5(4.8)	2.7(0.9)	6.5(2.1)	N. D.	109.4(36.0)
	72 h	0秒	95.1(21.5)	83.6(18.9)	23.6(5.3)	4.1(0.9)	10.6(2.4)	N. D.	135.6(30.7)
		20秒	86.0(17.7)	83.6(17.2)	23.3(4.8)	4.2(0.9)	11.2(2.3)	N. D.	156.7(32.2)
		60秒	56.7(15.9)	62.8(17.6)	18.2(5.1)	3.5(1.0)	8.7(2.4)	N. D.	99.5(27.8)

N. D. : 定量限界以下

表5-4 初期皮膜の熱貫流率

鉄濃度	薬注時間	薬注点からの到達時間	汚れ係数 ($\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{ C} / \text{ kcal}$)	熱貫流率 ($\text{ kcal} / \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{ C}$)	管清浄度 (%)
0.4 ppm	24 h	0 秒	2.2	2 981	93.4
		20 秒	3.6	2 861	89.7
		60 秒	5	2 751	86.2
	58 h	0 秒	6.3	2 656	83.3
		20 秒	11	2 361	74.0
		60 秒	10	2 418	75.8
	72 h	0 秒	9.2	2 466	77.3
		20 秒	14	2 205	69.1
		60 秒	12	2 307	72.3
0.8 ppm	24 h	0 秒	3.8	2 845	89.2
		20 秒	7.3	2 587	81.1
		60 秒	8.3	2 522	79.1
	58 h	0 秒	16	2 122	66.2
		20 秒	22	1 874	58.7
		60 秒	22	1 874	58.7
	72 h	0 秒	18	2 026	63.5
		20 秒	23	1 840	57.7
		60 秒	23	1 840	57.7
0.8 ppm 硫酸 添加	24 h	0 秒	8.2	2 529	79.3
		20 秒	16	2 112	66.2
		60 秒	16	2 112	66.2
	58 h	0 秒	23	1 840	57.7
		20 秒	38	1 442	45.2
		60 秒	28	1 685	52.8
	72 h	0 秒	23	1 840	57.7
		20 秒	41	1 382	43.3
		60 秒	31	1 640	50.3
新 管			0	3 190	100.0

表5-5 耐久試験後の性状

	初期皮膜						3カ月						6カ月						12カ月						
	-		A		B		A		B		A		B		A		B		A		B				
	0	2.0	4.1	5.6	7.4	7.5	6.6	7.4	8.8	19	4.2	7.4	8.5	4.0	6.0	0	2.0	6.0	0	2.0	6.0	0	2.0	6.0	
分極抵抗 (溼潤状態) ($\Omega \text{ cm}^2$)	4.0																								
分極抵抗 (乾燥状態) ($\Omega \text{ cm}^2$)	3.4																								
付着物量 (mg/cm^2)	1.010																								
付着物の組成 mg/cm^2	Fe	0.112																							
	Cu	0.286																							
	Zn	0.084																							
	Al	0.005																							
	I.L.	0.376																							
ゼロテープ法による密着性	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
ジェット水流による付着強度	×	×	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○
汚れ係数 ($\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{Kcal}$)	6.3																								
熱貫流率 ($\text{Kcal}/\text{m}^2 \text{ h}^\circ \text{C}$)	2.656																								
対新管比 (%)	83.3																								

× : 不良 △ : やや不良 ○ : 良好 A : 0.3ppm×2h×3回/週 B : 0.02ppm連続

表5-6 皮膚性状の発電所間での比較

発電所	初期皮膚育成条件	鉄注入 (ppm)	塩素処理 (Cl.ppm)	付着物量 (mg/cm ²)	付着物の組成		熱貫流率 (m ² hrC/kcal)	対新管低下率 (%)	分極抵抗 ($\times 10^{-10} \cdot \text{cm}^2$)
					Cu (%)	Fe (%)			
坂出	0.4ppm \times 58H	0.02	0.05	1.1	20.8	11.3	2.821	11.6	33
多奈川	0.1ppm \times 240H 6日間乾燥	0.01	なし	13.3	4.2	11.1	1.953	19.05	
		0.01	0.2	2.4	10.0	25.1	2.879	2.57	
相生	0.5ppm \times 72H 12回/2回/D	0.3 \times 5H/D	なし	5.4				35	10

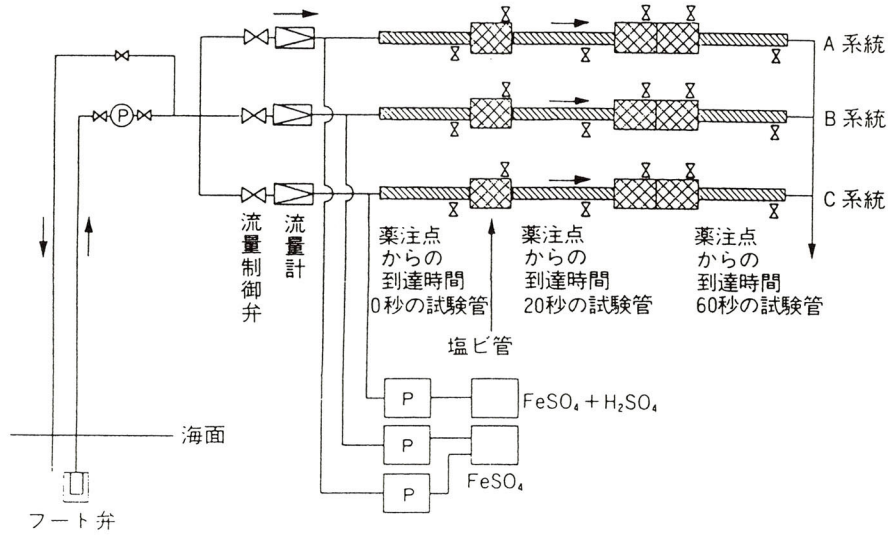


図5-1 試験装置の概要

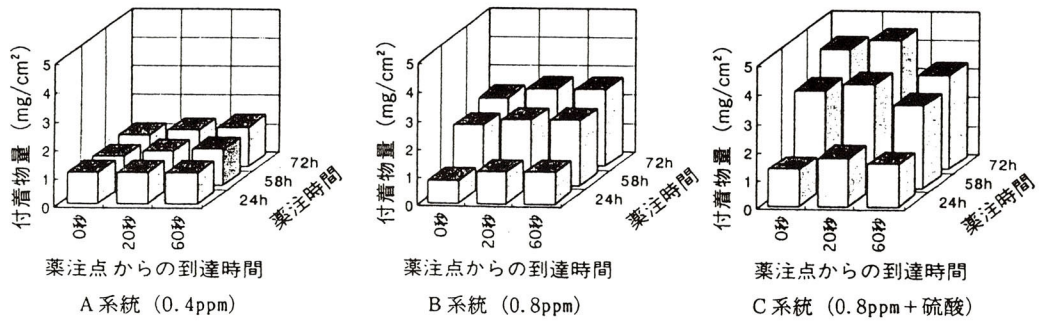


図5-2 付着物量

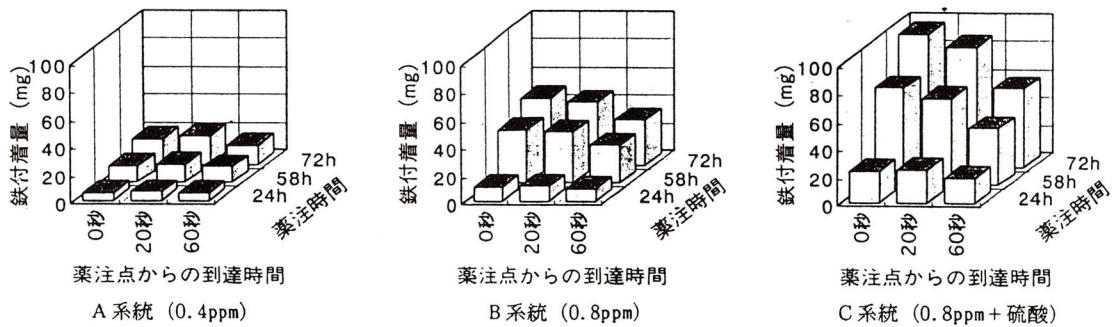


図5-3 鉄付着量

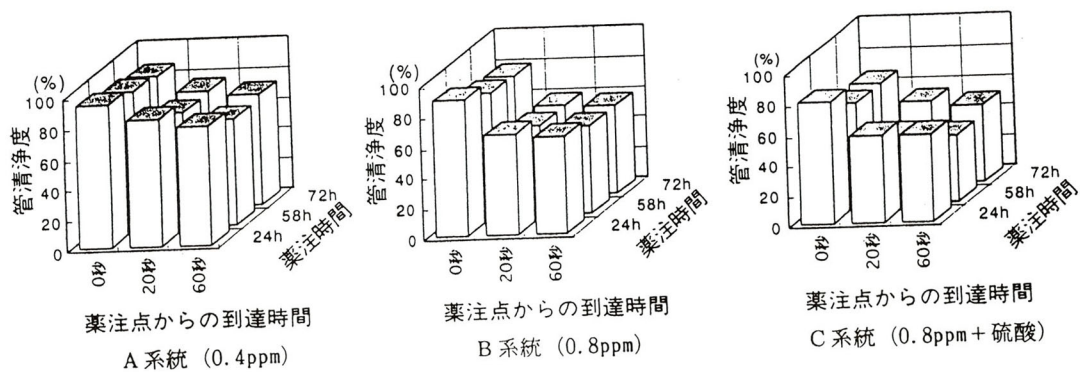
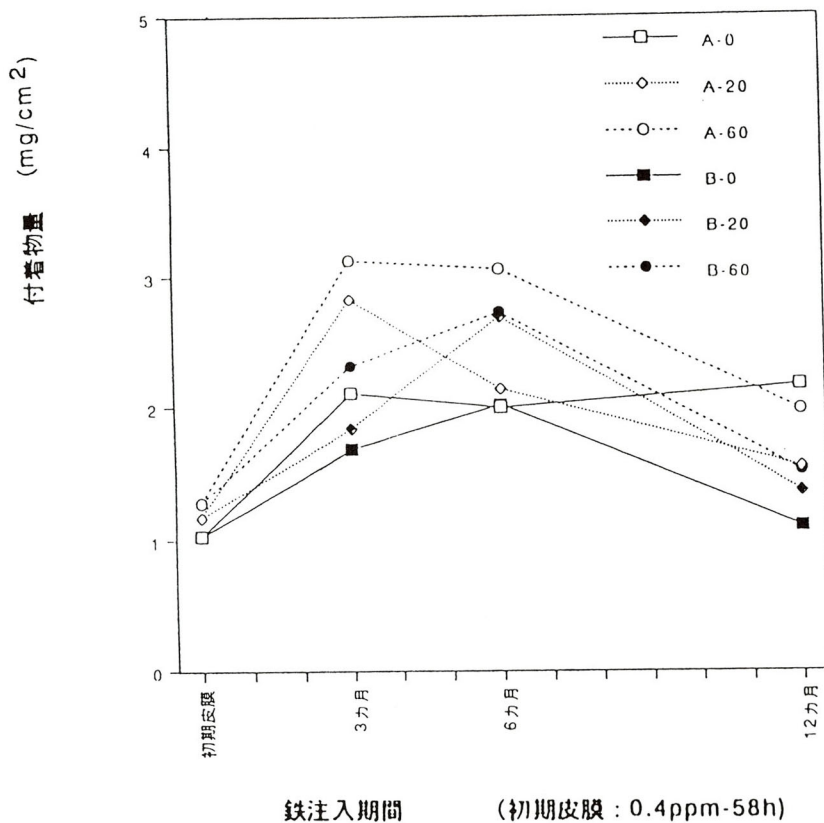
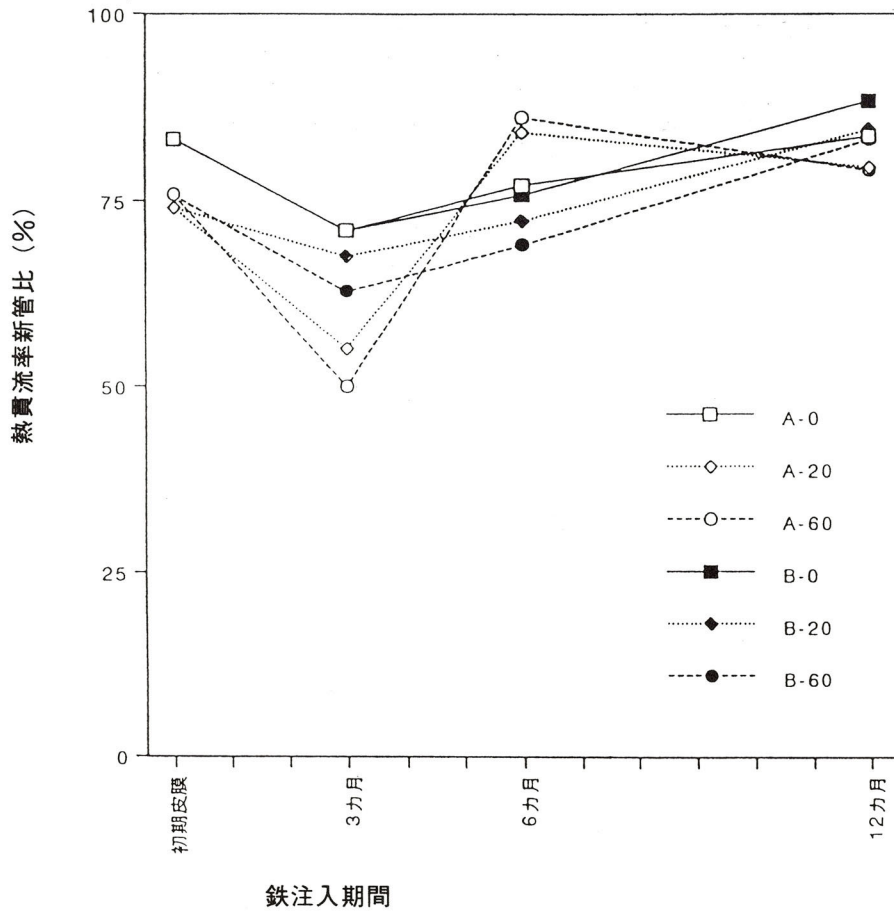


図5-4 鉄注入条件の管清浄度に及ぼす影響



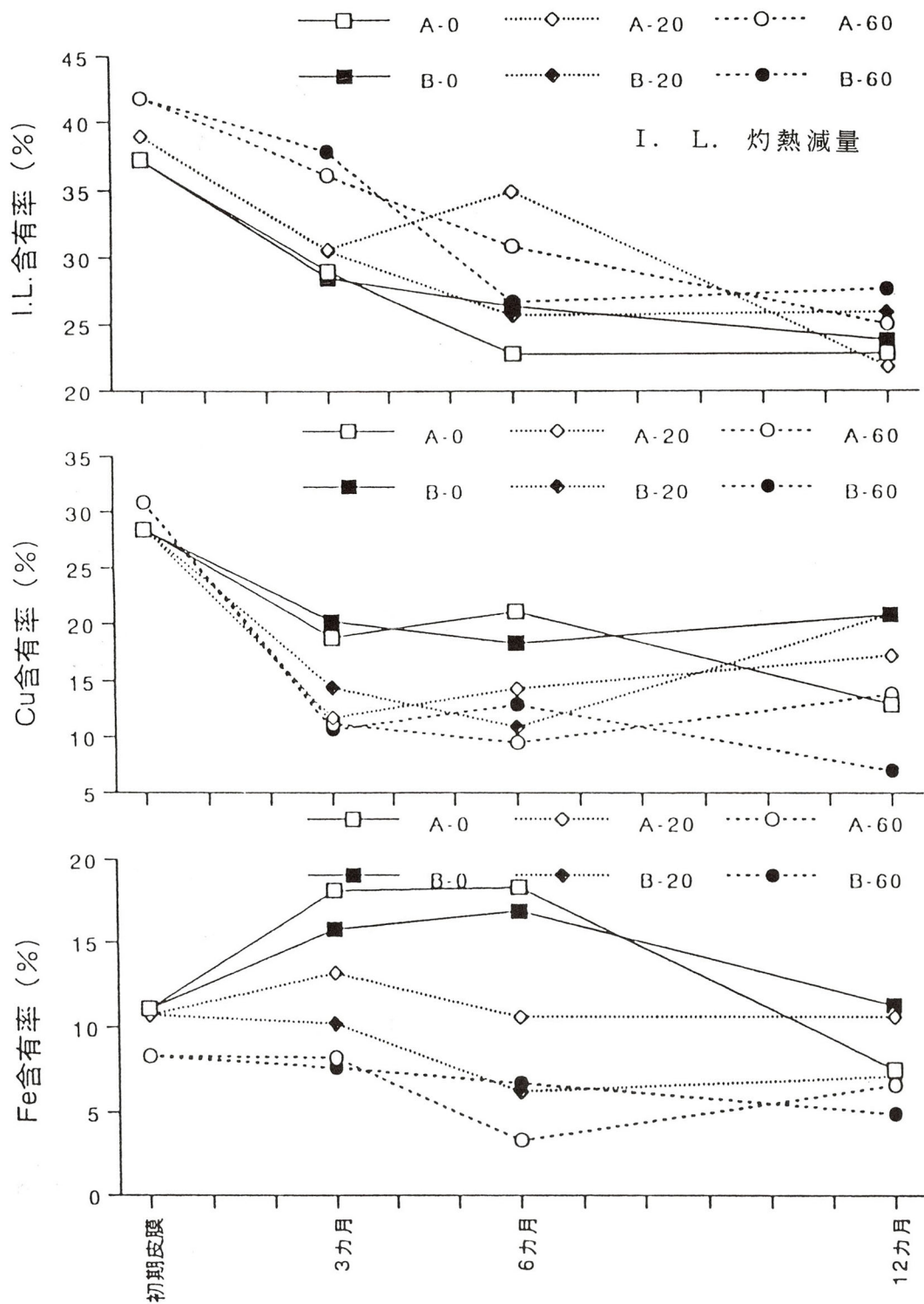
A系統 : 0.3ppm × 2h × 3回/週
 B系統 : 0.02ppm連続

図5-5 鉄注入期間による付着物量の変化



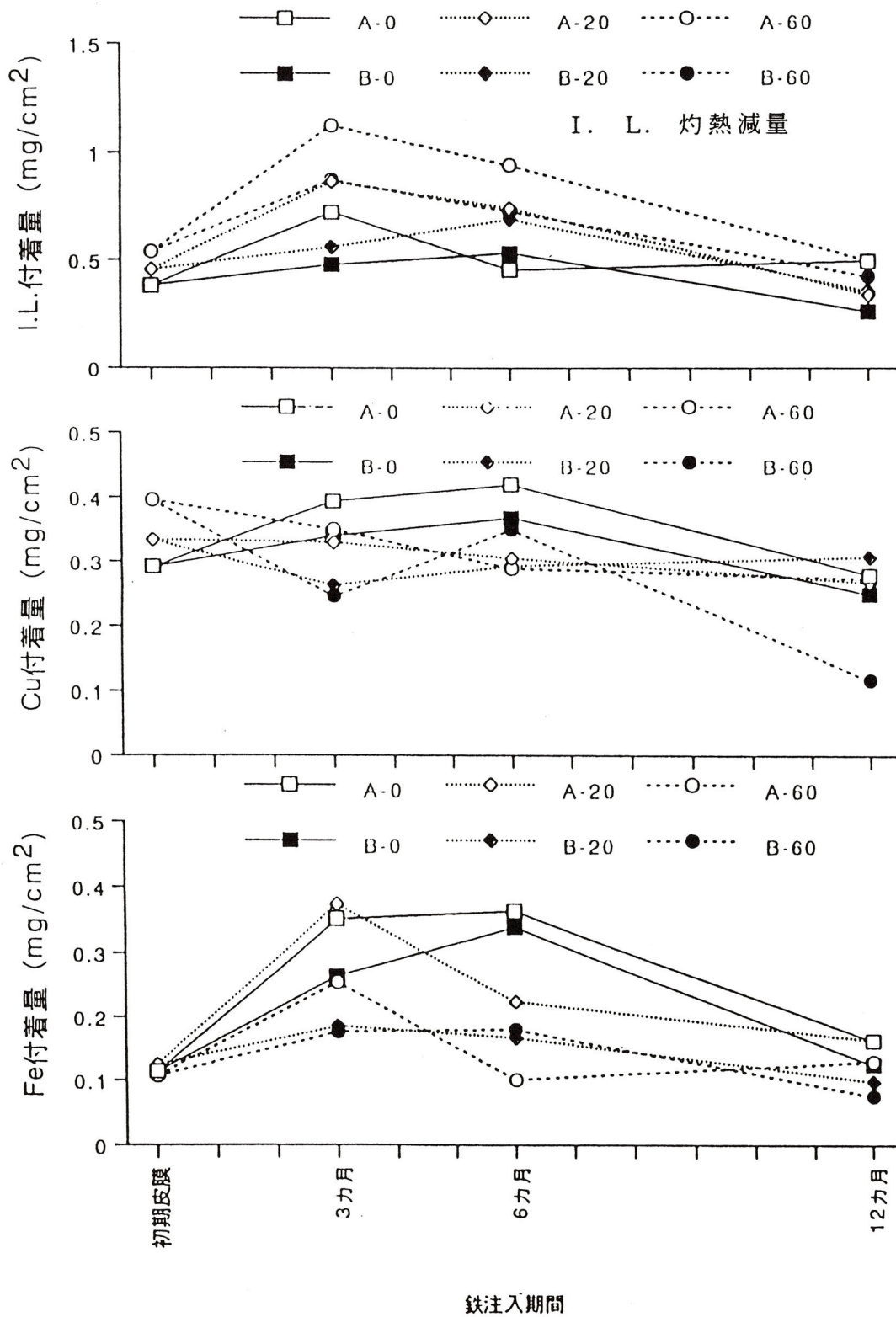
A系統 : 0.3ppm × 2 h × 3回/週
 B系統 : 0.02ppm連続

図5-6 鉄注入期間による熱貫流率新管比の変化



鉄注入期間
 A系統 : 0.3ppm×2h×3回/週
 B系統 : 0.02ppm連続

図5-7 I.L.,Cu,Feの含有率



A系統 : 0.3ppm × 2h × 3回/週

B系統 : 0.02ppm連続

図5-8 I.L., Cu, Feの付着量

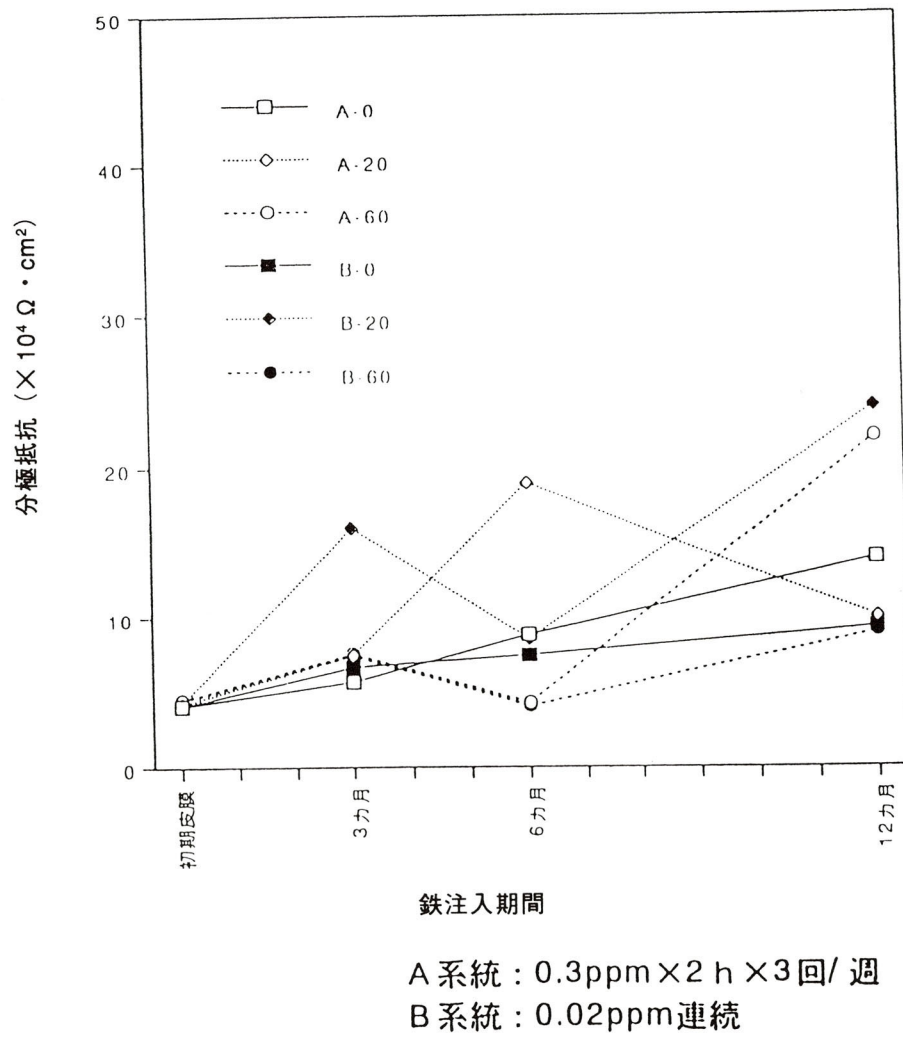


図 5 - 9 鉄注入期間による湿潤状態での分極抵抗値の変化

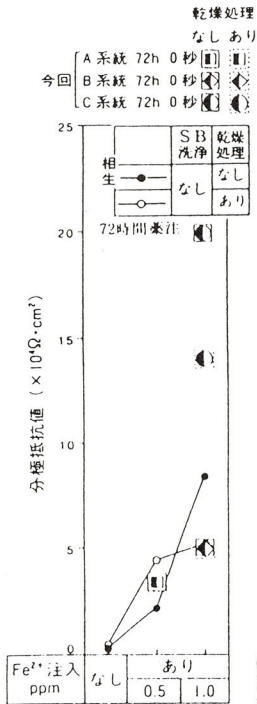


図5-10

初期皮膜育成管の分極抵抗

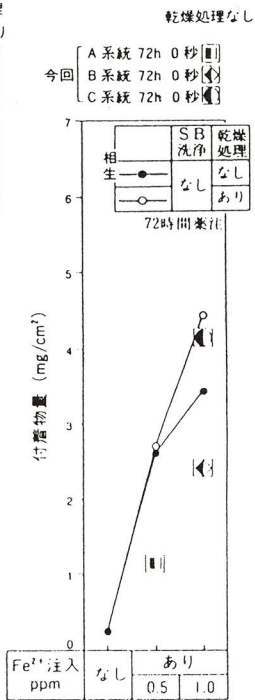


図5-11

初期皮膜育成管の付着物量

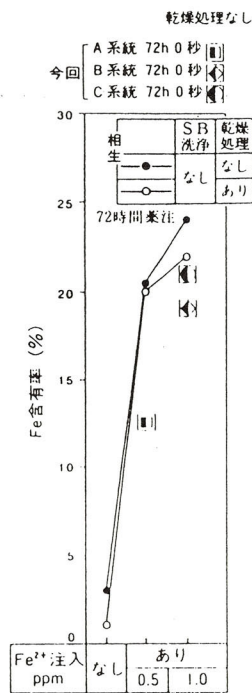


図5-12

初期皮膜育成管の鉄含有率

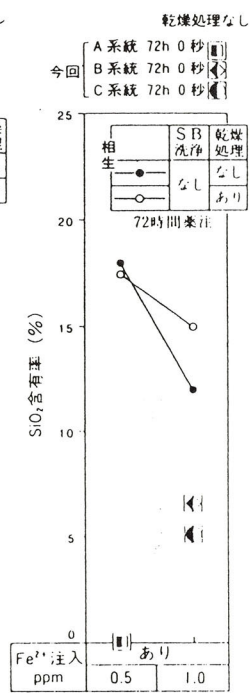


図5-13

初期皮膜育成管のSiO₂含有率

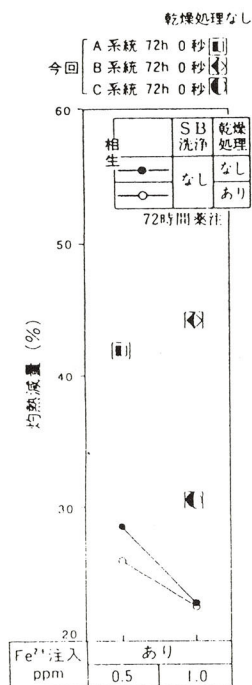


図5-14

初期皮膜育成管の均熱減量

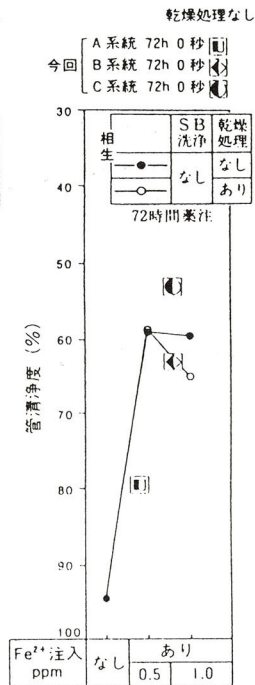
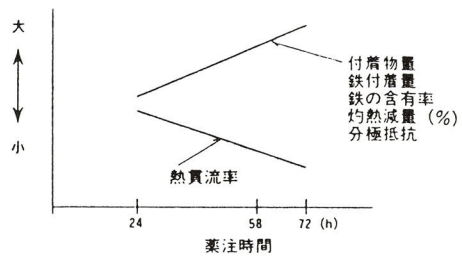
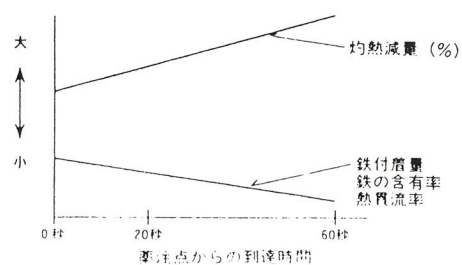


図5-15

初期皮膜育成管の管清浄度



(a) 薬注時間の影響



(b) 薬注点からの到達時間の影響

図5-16

薬注時間と薬注点からの到達時間の初期皮膜性状に及ぼす影響の模式図

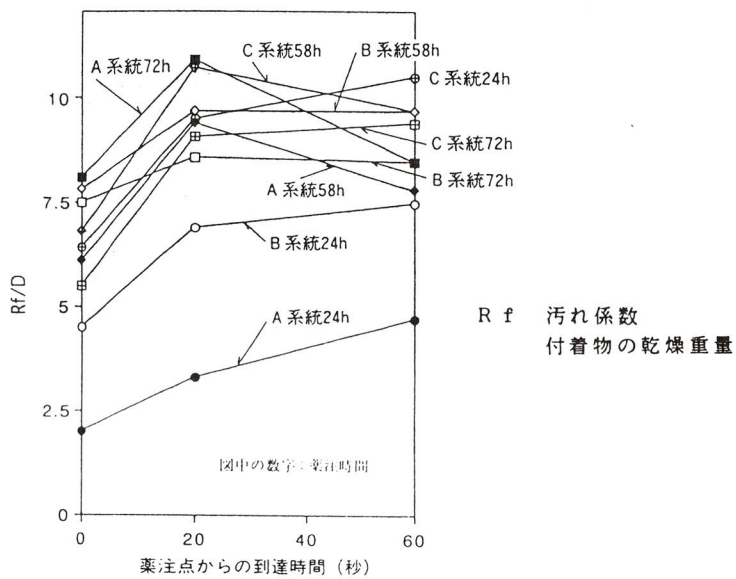


図5-17 薬注点からの到達時間と Rf/D との関係

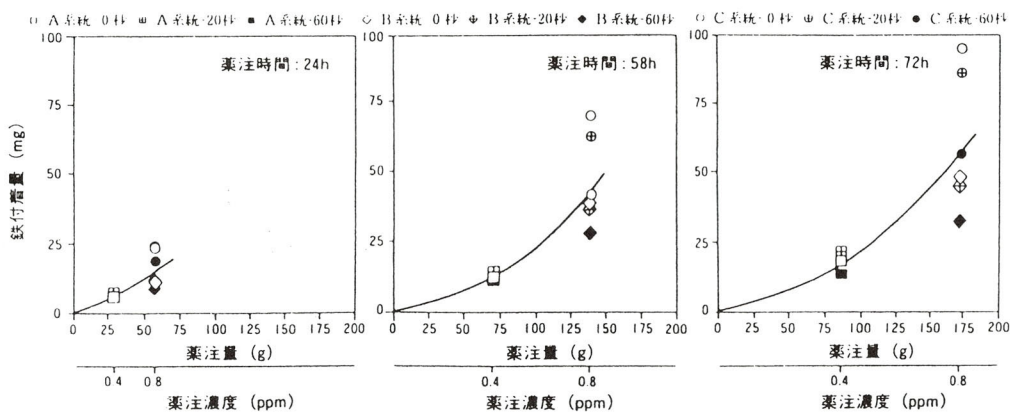


図5-18 薬注量・薬注濃度と鉄付着量との関係

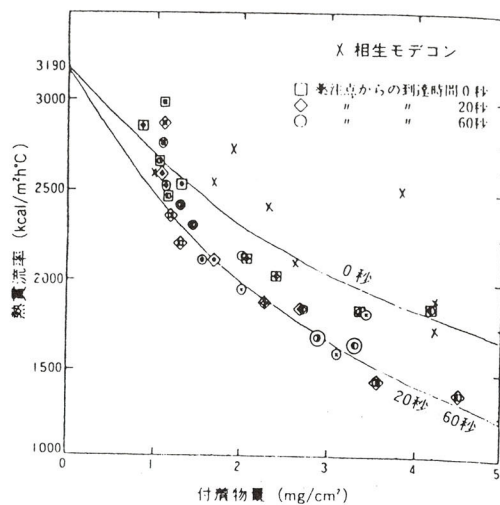
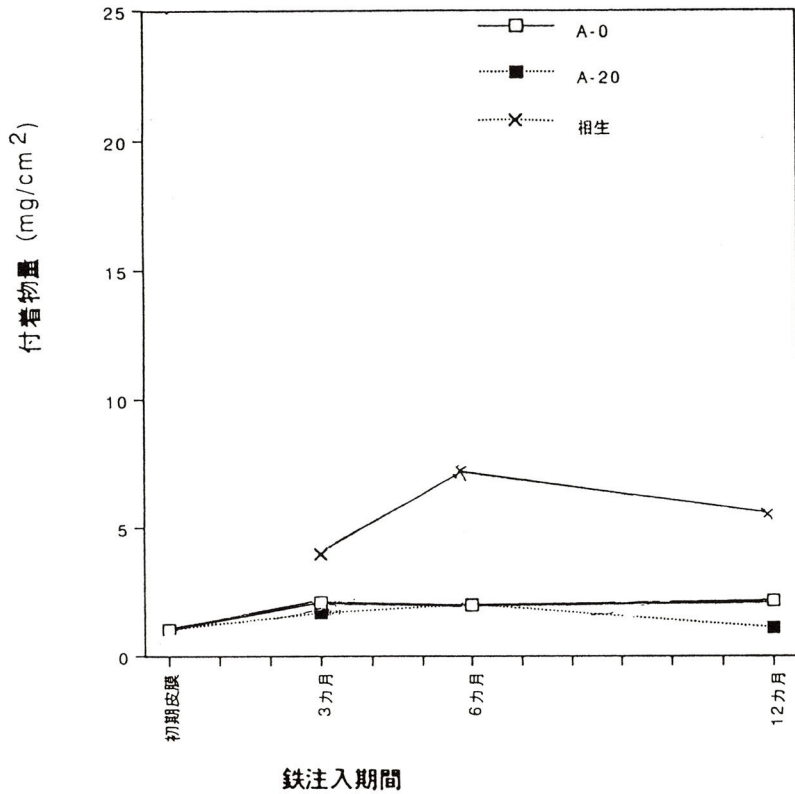
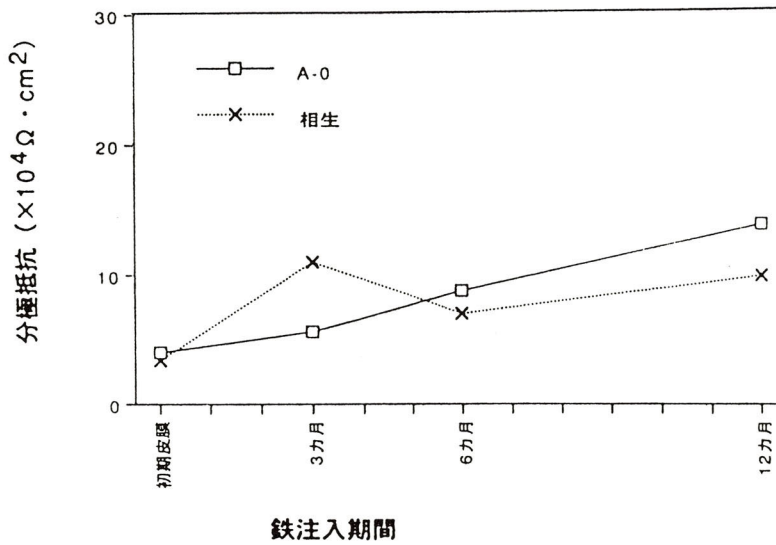


図5-19 付着物量と熱貫流率との関係



A系統 : 0.3ppm×2h×3回/週
 B系統 : 0.02ppm連続

図5-20 鉄注入期間による付着物量の変化



A系統 : 0.3ppm×2h×3回/週

図5-21 鉄注入期間による湿潤状態での分極抵抗値の変化

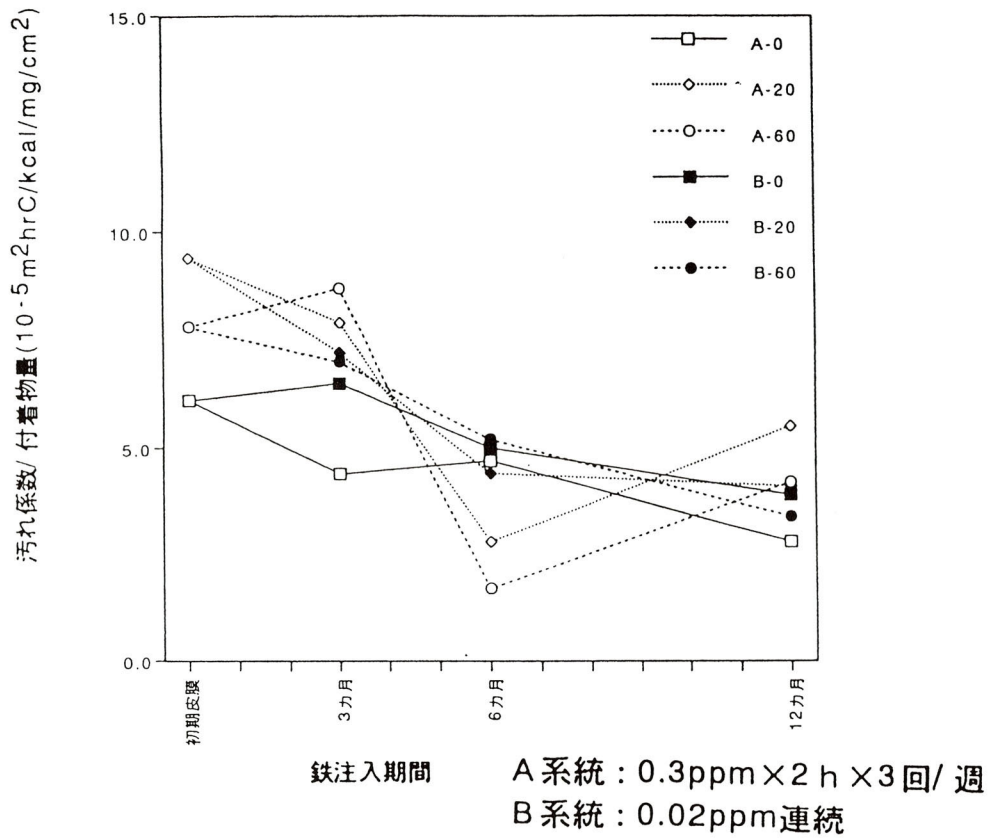


図5-2-2 鉄注入期間による汚れ係数/付着物量の変化

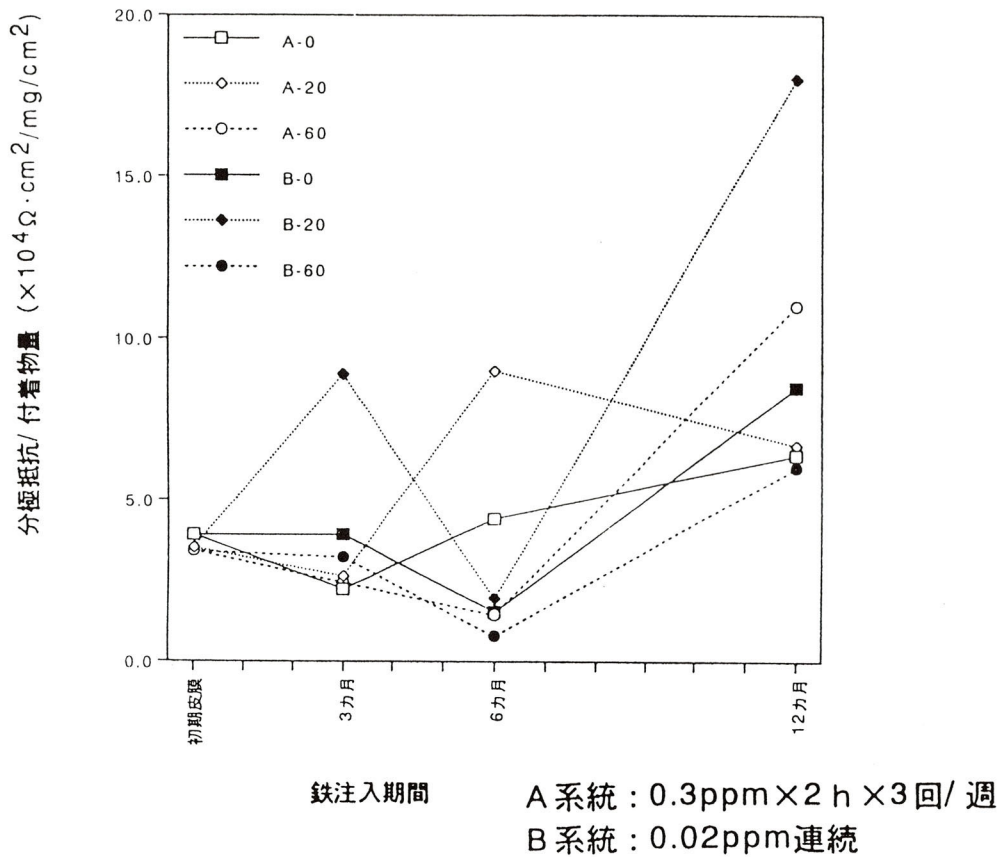
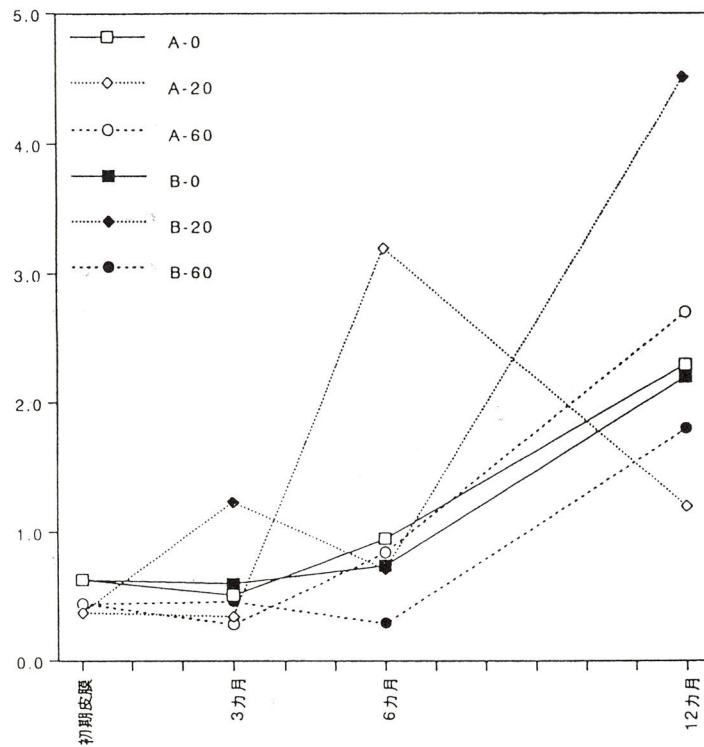


図5-2-3 鉄注入期間による分極抵抗値/付着物量の変化

分極抵抗値 / 汚れ係数 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 / 10^{-5} \text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C} / \text{kcal}$)



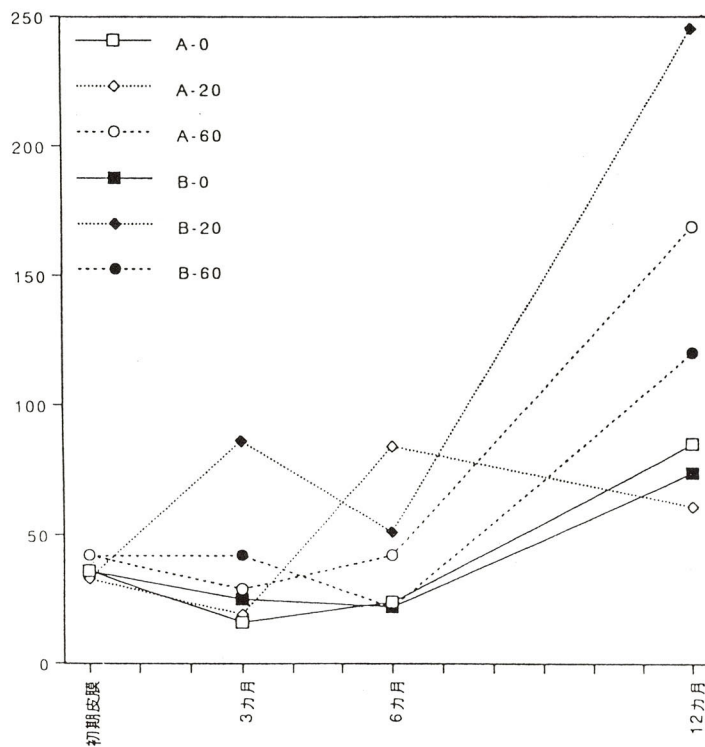
鉄注入期間

A系統 : 0.3ppm \times 2 h \times 3回/週

B系統 : 0.02ppm連続

図 5 - 2 4 鉄注入期間による分極抵抗値 / 汚れ係数の変化

分極抵抗値 / 鉄付着量 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \text{mg}$)



鉄注入期間

A系統 : 0.3ppm \times 2 h \times 3回/週

B系統 : 0.02ppm連続

図 5 - 2 5 鉄注入期間による分極抵抗値 / 鉄付着量の変化

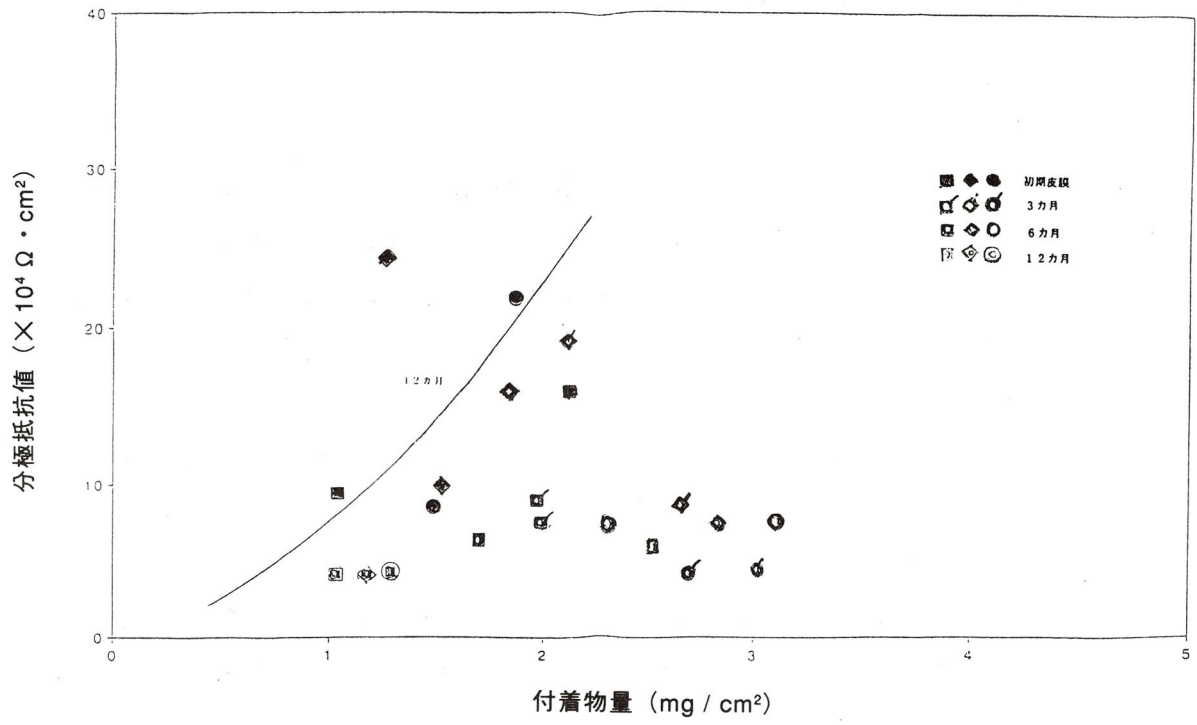


図5-26 付着物量と分極抵抗値との関係

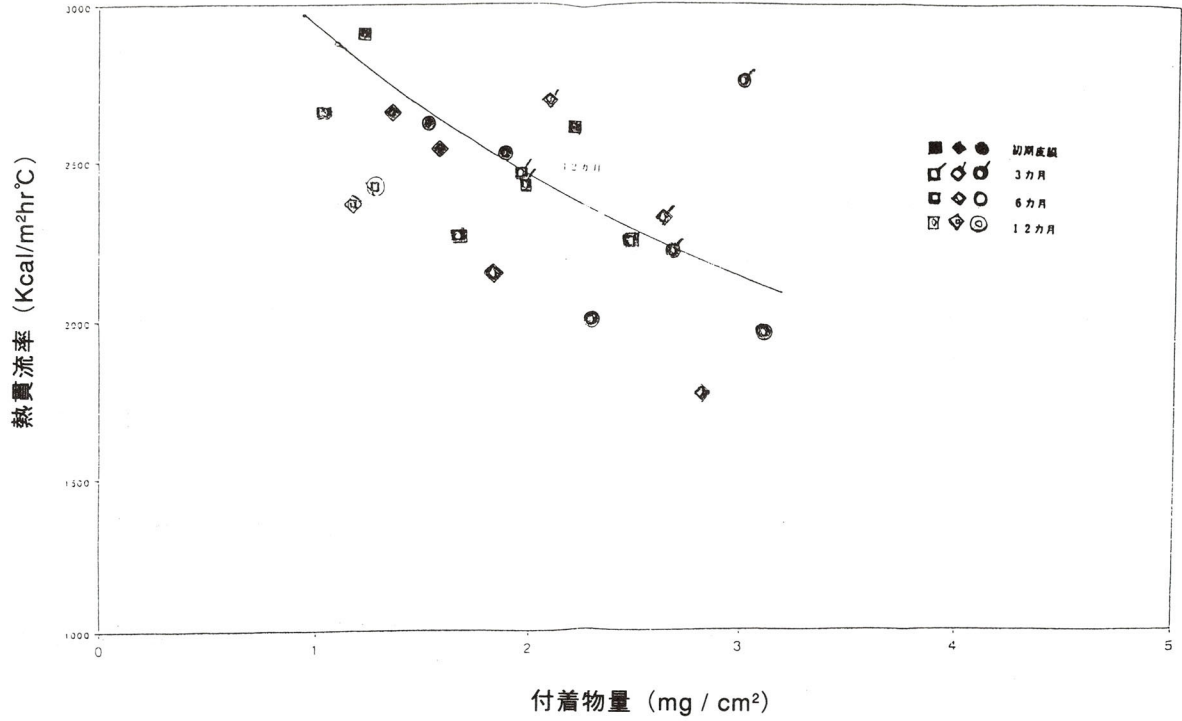


図5-27 付着物量と熱貫流率との関係

第6章 フジツボ直下の粒界腐食

6.1 緒言

海水を冷却水とする復水器管として広く使用されているアルミニウム黄銅管にフジツボ等の大型付着生物が付着し、その下流においていわゆるデポジット・アタックが発生することは、はやくから報告されてきた。最近になって別の腐食形態である粒界腐食が経験されるようになった。その例を図6-1に示す。腐食はフジツボ直下で発生している。

異物付着下の腐食は1923年にE v a n sが濃淡電池によると提唱¹⁾して以来、異物付着下の腐食機構として濃淡電池説がそのまま引き継がれ、汚染水による粒界腐食は報告されていない。

こうした腐食が発生するようになったのは、最近になって大型付着生物が付着するようになったためであると考えられる。その理由として次のような使用環境上の変化が挙げられる。

1) 復水器管の大型付着生物による汚損対策および生物皮膜対策として実施されてきた塩素処理が、環境問題から規制のため十分に注入できなくなり、生物付着が可能となった。

2) 防食対策としての鉄イオン注入によって管表面に水酸化鉄皮膜が形成され、その結果、銅の腐食が防止され溶出する銅イオンの量が減少、生物が付着し易くなった。

3) 火力発電所の起動停止の増加により、管内冷却水水流の停止の機会が増加し、そのときに大型付着生物が付着できることになった。

フジツボ付着に関連する腐食作用としては次のものが考えられる。

1) 流体剪断応力の増大によるフジツボ周辺の保護皮膜の破壊

2) フジツボ付着部における酸素あるいはイオンの濃度の濃淡による電池の形成

3) フジツボの排泄物、分泌物によるフジツボ直下での液性（pH、酸、アンモニア）の変化

4) フジツボの死滅による軟体部の分解に伴う嫌気的狀態での硫酸塩還元細菌の増殖と硫黄イオンの生成

これらのうち1)はフジツボ直下での現象ではなく、単なる“固形物”閉塞部下流でも見られる、いわゆるデポジット・アタックである。

また、3)については、フジツボの排泄物は外套腔に出されるが、蓋の開口部を通じて殻外に放出されるため、その影響がフジツボ直下にまで及ぶとは考えら

れない。底盤は炭酸カルシウムを主体とし、その下面には接着剤としてキノン交錯結合蛋白といわれるセメント物質²⁾が存在するが、これも液性を変化させるとは考えられない。したがって残る2)と4)が粒界腐食に関与している疑いがもたれる。

フジツボ直下でのアルミニウム黄銅管の腐食形態は図6-1に示したように極めて特異であって、フジツボ付着部の輪郭に沿って輪状に浸食され、かつ粒界腐食を伴う。輪状以外にもフジツボ底盤下での放射状、あるいは中心部で点状に粒界腐食を生じているケースも見られる。

こうした粒界腐食は硫化物汚染水腐食³⁾に見られるものであり、上記腐食作用中の4)が最も深く関与しているものと推定される。しかし硫化物の生成過程自体については詳細な検討が行われていないので、フジツボをアルミニウム黄銅板に付着させたものを種々の条件下で試験し、その結果に基づき腐食機構の考察を行った。

6.2 フジツボの構造と付着形態

タテジマフジツボの縦断面を模式的に示すと図6-2のようである。殻は炭酸カルシウムからなる周殻と底盤によって構成され、その内部に軟体部が存在する。軟体部は上部の蓋盤（楯板と背板）を介して流入する海水によって常に浸されている。周殻と底盤はともに図6-2、3に示すように内層と外層の二層の板が隔壁によってつながった構造になっている。底盤縁辺部では外層径がやや大きく、周縁では厚さが薄くなっている（図6-2）。また底盤の中心部は付着初期に形成された部分であるため、一層構造で厚さが薄い（図6-2）。ほかに放射線状の一層構造の部分が存在する（図6-4）。したがって底盤では、縁辺部および中心部、放射線状部に炭酸カルシウムの厚さの薄い一層構造の部分が存在することになる。

周殻と底盤の連結部においては、いずれの内層も鋸歯状構造となり、両内層が歯車のように噛み合った状態となっているが、両内層の噛み合わせは完全ではなく隙間が存在している。（図6-3）このことはフジツボが死滅した際には、殻内部の液状物がこの隙間を通して容易に底盤縁辺部の一層構造の部分に到達できることを示している。

フジツボ直下において、アルミニウム黄銅管に生じた腐食は、前述のように底盤縁辺部および中心部、放射線状部に存在する一層構造の部分に対応するものと考えられる。

6.3 隙間腐食実験

底盤は前述のようにセメント物質によって基盤に付着しているが、わずかの隙間が存在しており⁴⁾、ステンレス鋼等においては、この部分で隙間腐食することは辻川等によって報告されている⁴⁾。一方、銅合金はこのような隙間部での腐食は生じないといわれている。この点を確認するためにテフロンとの人工隙間を用いて海水浸漬実験を行なった。図6-5に隙間の構成を示す。試料はアルミニウム黄銅と耐食アルミニウム合金(A-5052 O材)である。77日間天然海水に浸漬した後、テフロンシート面を観察した。アルミニウム黄銅板面には腐食跡が見られなかった。耐食アルミニウム合金には最大深さ0.65mmに達する局部腐食がテフロンシート外周に近い箇所にものみ発生し、テフロンシート接触面以外には顕著な局部腐食は生じていなかった。

以上の結果からアルミニウム黄銅にはステンレスのような隙間腐食の発生はないと一応結論付けられた。

6.4 フジツボ直下での腐食実験

6.4.1 実験方法

1984年5月から1.5カ月間、2.7×7.6cmのアルミニウム黄銅板を天然海水中に浸漬し、タテジマフジツボを付着させた。ついで試片上にできるだけ均一にフジツボが付着した状態になるように間引き、陸上水槽の流水中で9月まで飼育した。

これらのフジツボを試片単位で表6-1に示す4種の状態に調整し、好気性と貧酸素性の2種の海水水槽に9月17日に浸漬した。毎日1回アルテミア幼生を給餌したが、フジツボ死亡後はとりやめた。浸漬は20日間と60日間としたが、その間適時海水を補給し、20日目、40日目には全量換水した。浸漬期間中水質(DO, COD, pH, NH₄⁺, S²⁻)、水温、酸化還元電位を測定した。

浸漬終了後試片を水槽から引き上げ、直ちにフジツボ殻内および周辺のpH、自然電位を測定した。自然電位の測定には擬似マイクロチップ*を用いた。その後フジツボをカッターナイフで取り除き、試片表面及び取り除いたフジツボ裏面をEDX分析に供した。試片は酸洗し、スケール下部での腐食発生状態を観察した後、代表的箇所についてミクロ組織観察を行った。

*飽和塩化カリウム水溶液をしみこませた木綿糸

6. 4. 2 実験結果

6. 4. 2. 1 暴露環境

実験期間中の水質を図6-6に示す。好気性水槽の海水のDOは5~8 mg/l、貧酸素性水槽のDOは徐々に低下し、10日目以降はほぼ0.2~0.6 mg/lであった。水温は10~21℃、pHは8.0~8.5、CODは0.6~3.2 mg/l、NH₄⁺は0.01~0.46 mg/lで、これらは両水槽に差異はなかった。酸化還元電位は好気性水槽では初期(換水直後も)110 mVで、その後240 mVまで増加、貧酸素性水槽では好気性水槽より20~30 mV低い値を示したが、大きな差ではない。S²⁻は一時期を除き0.02 mg/l以下で、清浄海域での値と同程度であった。

6. 4. 2. 2 暴露中のフジツボの状況

貧酸素性水槽では、DOが1 mg/l以下に低下した3日目にフジツボが死亡した。好気性水槽でも35日目で全部死亡した。

6. 4. 2. 3 暴露終了直後のフジツボ殻内及び周辺の電位

フジツボ殻内および周辺の自然電位は-0.16~-0.30 V SCEであったが、殻内とフジツボ非付着部との間には大きな差はなく、銅合金の海水中での自然電位として普通のものであった。

6. 4. 2. 4 暴露終了後の外観

試片表面は全体に黄褐色~灰褐色を呈していた。各試片には2~15個のフジツボが付着しており、その大きさは最大で径5~8 mm、高さ3 mm前後の小型のものであった。軟体部を残存させた試料においても蓋板の脱落や軟体部の脱落が認められるものがあつた。軟体部が殻内に残っている場合には軟体部の色が黒灰色となり、腐敗臭がした。

6. 4. 2. 5 フジツボ剥離後の状況

フジツボの裏面は白色を呈するものが多いが、外周に近い箇所に輪状や点状に黒色を呈している場合も存在した。この黒色模様は死亡した軟体部が存在している実験区に多く見られた。この黒いスケールには図6-7に示すように底盤の主成分であるCa以外にCuとSが強く検出され、Clもかなり強く検出された。

上記の黒色模様が見られる場合においては、フジツボの付着していた試片上、フジツボの周殻外層内側に相当する部位に輪状に黒色スケールが見られ、黒色スケールの下部に白色スケールも生成していた。この場合、黒色スケールには、図6-7に示すようにCuとSが強く検出され、その下部の白色スケールには図6-7に示すようにCuとClが強く検出された。この場合、スケールを取り除くと、20日間浸漬試片では最大0.05 mm、60日間浸漬試片ではさらに進行して最大0.1 mmの深さに達する腐食が認められ、いずれも図6-7の腐食ピ

ットの顕微鏡写真に示すような明らかな粒界腐食であった。

腐食発生状況を表6-1に示した実験条件ごとに整理すると表6-2が得られた。本実験において、貧酸素性海水に設置した実験区では浸漬後数日で、また好気性海水に設置した実験区では浸漬後35日までにフジツボが死亡するにいたったため、好気性海水下20日間浸漬の実験区を除いて生存状態における腐食の確認は行なえなかった。生存フジツボによる腐食発生の有無については別に、アルミニウム黄銅管を用いて実験を行い、管に付着したフジツボを成長させたものについて生存を確認したうえでフジツボを剥離し、腐食の発生の有無を調べたところ、腐食は全く生じていないことが確認された。この事実からフジツボが生存中には腐食が起こらないものと結論され、20日間好気性海水下で認められた1例の腐食の存在は、実験終了時の生死の判別に問題があったと考えられる。

死亡させた軟体部の存在した実験区においては、実験期間中に死亡した実験区（表6-2のカッコで示された区）も含めて、20日間浸漬では貧酸素性海水に設置した実験区に高頻度で腐食が見られたことから、腐食は貧酸素性海水下で発生し易いと考えられる。60日間浸漬では好気性海水下でも高頻度で腐食が発生した。ただし表6-2の分母の数字には実験期間中に軟体部が殻外に脱落したのも含まれており、それらには腐食は発生していなかった。

軟体部の存在しない実験区では3例の腐食が発生したが、これらは試験開始よりずっと以前に死亡し、陸上水槽に浸漬中に腐食を発生させていたものと推定される。

以上を取りまとめると次のようになる。

フジツボ直下腐食の発生条件：

- ┌ 殻内に死亡した軟体部を含む、貧酸素性海水
- └ 殻内に死亡した軟体部を含む、好気性海水

フジツボ直下腐食の発生しない条件：

- ┌ 殻内に軟体部が存在しない（酸素の多寡に関係なし）
- └ 底盤のみ存在する（酸素の多寡に関係なし）

腐食の発生とフジツボの大きさとの関係を検討したが、両者の間に相関は認められなかった。すなわち腐食の発生は付着したフジツボの大小によるものではないと考えられる。

6.5 考察

フジツボを付着させたアルミニウム黄銅板を海水に浸漬させたところ、実際の復水器管に発生したと同じく、周殻外層内側に輪状に粒界腐食を再現させることができた。腐食発生部に生成したスケール中には、EDX分析結果からCu₂S

の生成が確認された。このスケールは汚染水通水下のアルミニウム黄銅管に生成するスケールと同種のものであり、フジツボ直下の周殻の内側が汚染水と同様な環境になっていたことを示している。黒色スケールの下部に存在した白色スケールからは、Cu、Clが強く検出されたが、これはCu₂(OH)₃Clの生成によるものと考えられる。

試験結果からフジツボ付着直下での腐食はフジツボの死亡による硫化物汚染水腐食であって、フジツボが生きている間に生じる排泄物による腐食あるいは底盤下部での隙間腐食ではないものと考えられる。

図6-1に示したような実際の復水器管に見られる腐食現象は、たまたまフジツボが死亡して、軟体部が殻内に残留していた箇所に生じたと考えられる。事実1本のアルミニウム黄銅管に多数のフジツボが付着している場合でも、フジツボ直下に腐食が生じているのは必ずしも多くない。

フジツボが死滅して軟体部が腐敗を始めると、まず好氣的分解が行われるが、殻内の酸素が消費されつくすと、殻外からの酸素の拡散は蓋板によって妨害されるため殻内は嫌氣的状態となり、殻内に存在する有機物を利用して、硫酸塩還元細菌が増殖し、殻内の海水中のSO₄²⁻を還元してS²⁻を生成させる。軟体部の腐敗にともなう硫酸塩還元細菌の増殖は類似フジツボを使った実験で確かめた。

こうして生成したS²⁻は殻内の海水中を拡散していくが、最初に周殻外層内側の底盤縁辺部の炭酸カルシウムの極めて薄い一層構造部分を侵し、硫化物汚染水腐食を発生させるものと考えられる。なお実際の復水器管で見られる輪状以外の放射線状および中心部点状の粒界腐食についても、前述のようにそれらの部位に一層構造を示す部分が存在するため、S²⁻の金属面への浸透が容易に進行しやすいことに起因している。

本腐食におけるアノード部は図6-8に示すように、腐食発生位置からみてフジツボ直下部であり、アノード反応としては初期の好氣的状態では下記の(1)式、後期の嫌氣的状態では下記の(2)式となる。他方カソード反応はアルミニウム黄銅等銅合金の海水中を対象とする限り、下記の(3)式の酸素の還元反応であって、フジツボ付着外側の周辺部で起こっていると考えられる。

アノード反応 (フジツボ内)



カソード反応 (フジツボ外)



したがってフジツボ直下という小さいアノードが、その周辺の大面積のカソードに取り囲まれた腐食の環境が形成されている。そのため海水中に溶存酸素が存

在すれば、フジツボ内の S^{2-} が多いほど本腐食反応は進行することになる。またカソード側での酸素還元反応は拡散支配であって、海水流動下で著しく加速される。したがって海水流動下にある実機においては、今回の静止浸漬状態よりもフジツボ直下腐食が、より加速されるものと考えられる。

以上の事象を考慮すると、フジツボ直下での腐食反応の分極特性は図6-9のようになり、海水流動下では陰極反応は復極される($\log i$ が大きくなる)ので、フジツボ直下の腐食は加速される。

しかし密閉に近いフジツボ内で生成される S^{2-} 量には限界があるため、腐食量も際限なく進行するとは考えられない。実際穿孔事故の原因が本腐食であったという事例報告は見られず、今後も穿孔に至ることはないものと推察される。

6.6 結言

フジツボを付着させたアルミニウム黄銅板の海水浸漬実験により、実際の復水器管のフジツボ直下に発生するものと同じ粒界腐食を再現させることができた。さらにこの腐食について次の点が明らかになった。

1) 周殻外層内側の底盤縁辺部の炭酸カルシウム層の厚さの薄い部分に発生した粒界腐食は、フジツボが死亡し、殻内に軟体部が残存した場合に発生するものと推定された。

2) 腐食はフジツボ死亡後、ある期間経過後発生し始め、腐食深さは時間とともに進行する。

3) 腐食生成物から S 、 Cl 、 Cu が検出されたことから、 Cu_2S 、 $Cu_2(OH)_3Cl$ が生成したとみられた。

4) 硫化物汚染水型の腐食である。

5) 腐食発生の過程として、フジツボの死亡→フジツボ殻内での軟体部の分解による溶存酸素の欠乏→嫌気的状態の発生→硫酸塩還元細菌の増殖→ S^{2-} の生成→周殻外層内側底盤縁辺部への S^{2-} の拡散→フジツボ下部をアノード、周殻外側をカソードとする局部電池の形成→アノード部に Cu_2S 生成、が考えられる。

フジツボ直下の粒号腐食発生プロセスをとりまとめて図6-10に示す。

第6章文献

- 1) U. R. Evans: J. Inst. Metals, 30、239 (1923)
- 2) 加戸隆介: フジツボ類の生活史、31、電化海生懇、1983
- 3) 佃 俊雄、川辺允志: 火力原子力発電、25、985 (1974)
- 4) 辻川茂男、柴田敏明、篠原 正: 防食技術、33、454 (1984) .

表6-1 試験条件

(a) フジツボ

試片No.	フジツボ		
	生死別	軟体部	周殻
I	生	存在	存在
II	死*	存在	存在
III	死*	除去	存在
IV	死*	除去	除去

* -20℃で殺す

(b) 海水

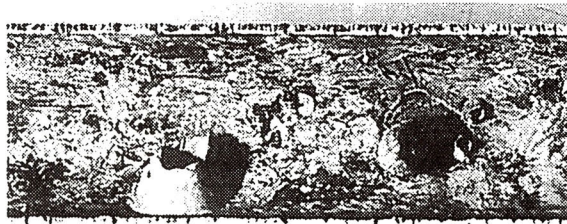
水槽	海水
好気性	空気バブリング
貧酸素性	酸素除去* 後プラスチックフィルムで水面を被覆

*窒素ガスバブリング後亜硫酸ナトリウム添加

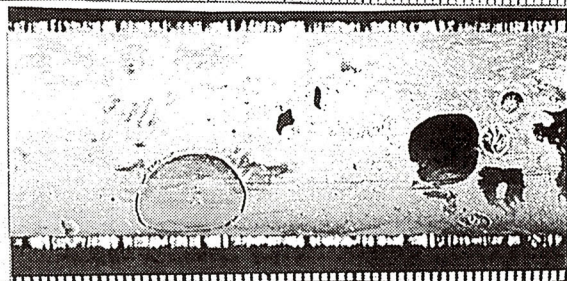
表6-2 腐食発生率
腐食発生フジツボ数
($\frac{\text{腐食発生フジツボ数}}{\text{試片上のフジツボ数}}$)

試片No.	好気性		貧酸素性	
	20日後	60日後	20日後	60日後
I	1/8	(3/6*)	(3/14*)	(9/10*)
II	0/6	4/7	4/8	5/12
III	0/6	0/7	1/4	1/14
IV	1/9	0/7	0/13	0/2

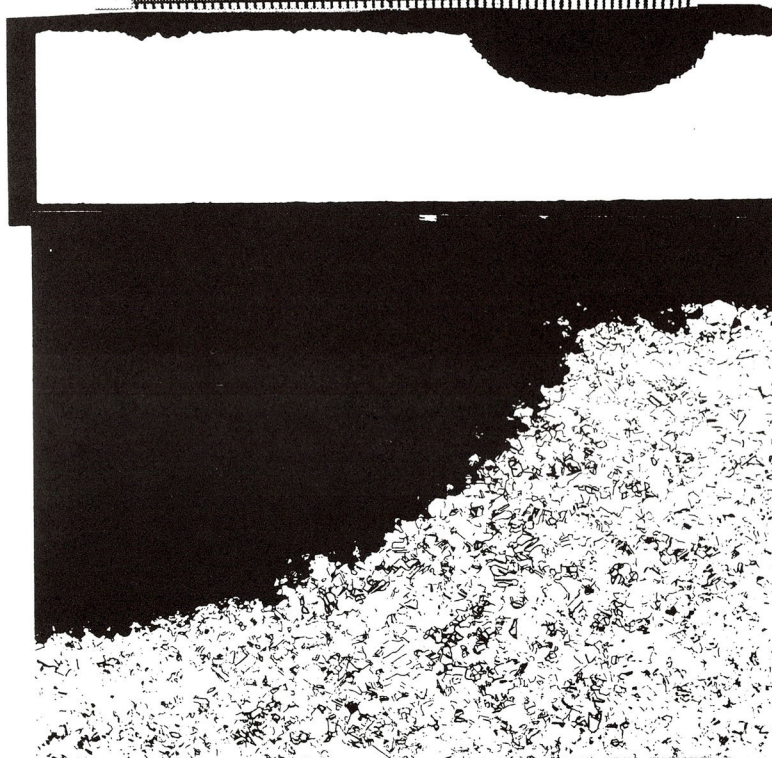
*本試験条件では全フジツボが試験中に死亡



抜管のまま

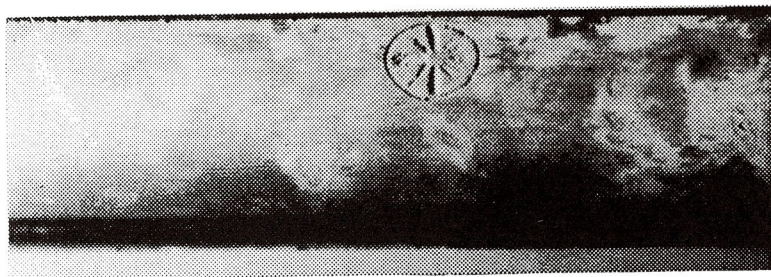


酸洗後



腐食部断面

a) リング状の腐食



→水の流れ

b) リング状及び放射状の腐食

図6-1 アルミニウム黄銅復水器管のフジツボ直下の腐食形態

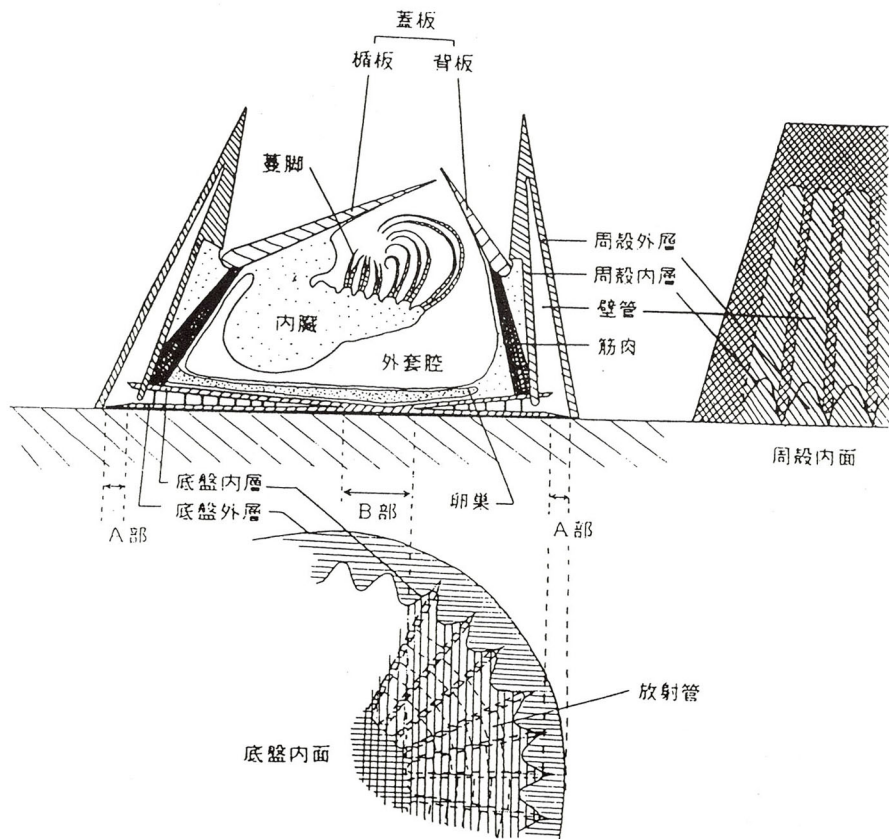


図6-2 タテジマフジツボの構造模式図

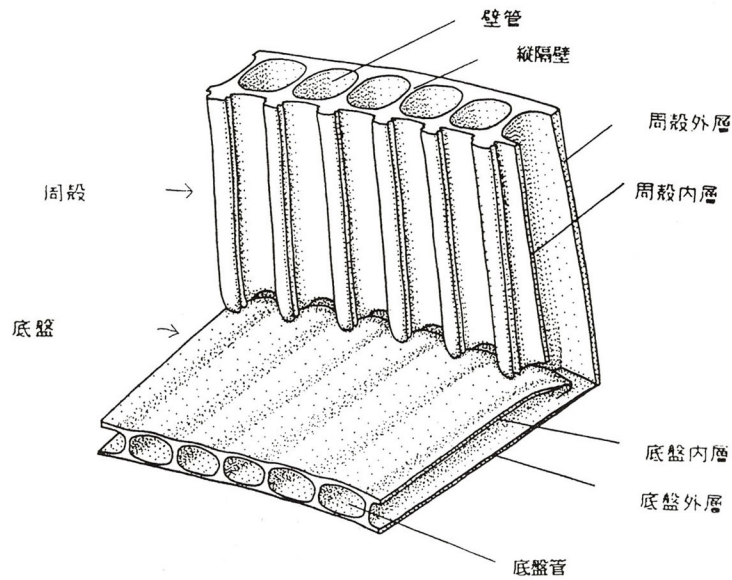
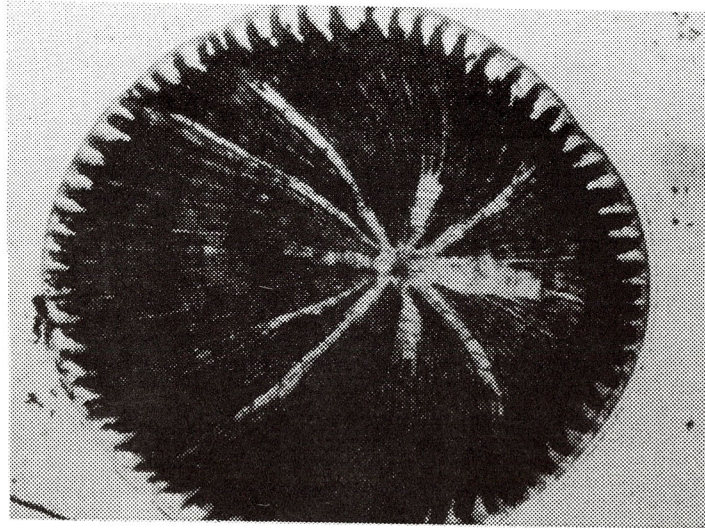


図6-3 タテジマフジツボの周殻と底盤



放射状に白い部分には底盤管は存在しない

図6-4 底盤の放射線状部

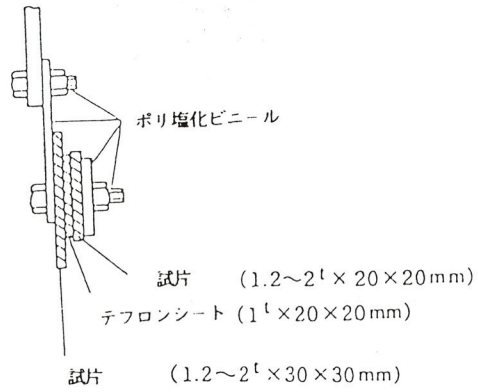


図6-5 隙間腐食実験の試片構成

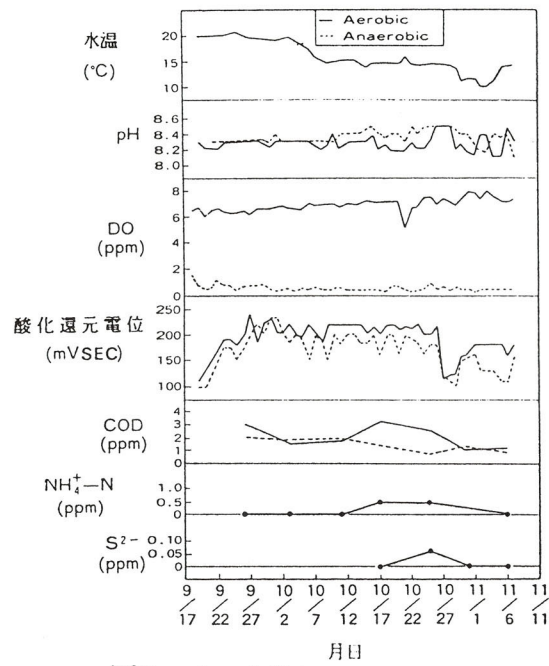
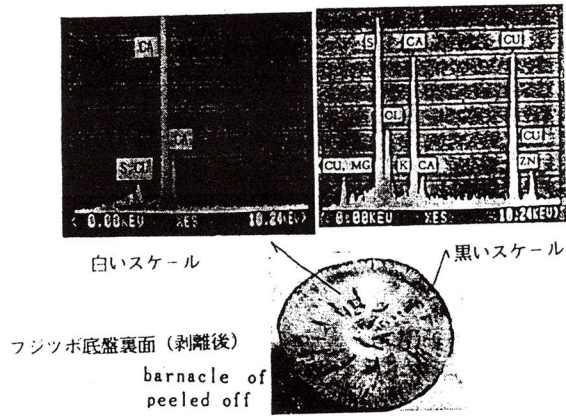
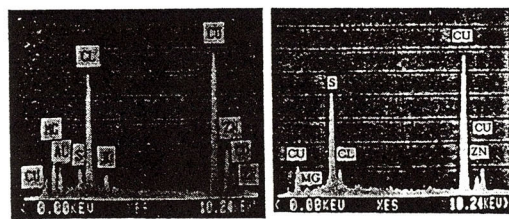


図6-6 水槽内の海水水質



a) フジツボ底盤上のスケール



b) 腐食ピット上のスケール



c) 腐食ピットの顕微鏡写真

図6-7 腐食発生部のスケールの分析結果と腐食ピットの顕微鏡写真

海水(好気性、 H_2O 、 O_2)

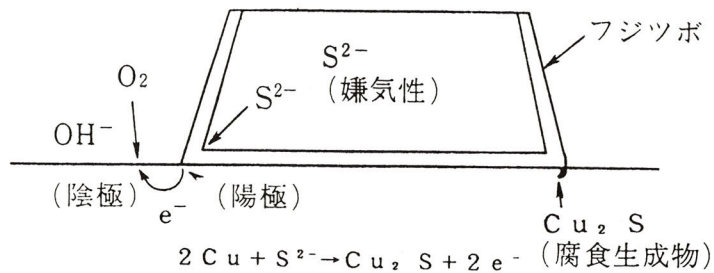


図6-8 フジツボ直下のアルミニウム黄銅の腐食モデル

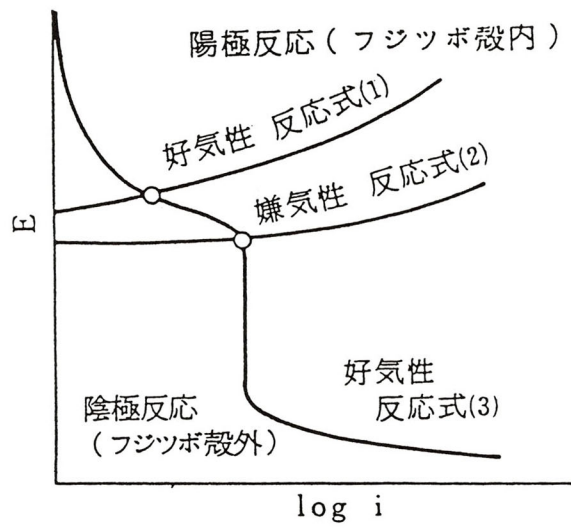


図6-9 嫌気性及び好気性雰囲気中の分極曲線の模式図

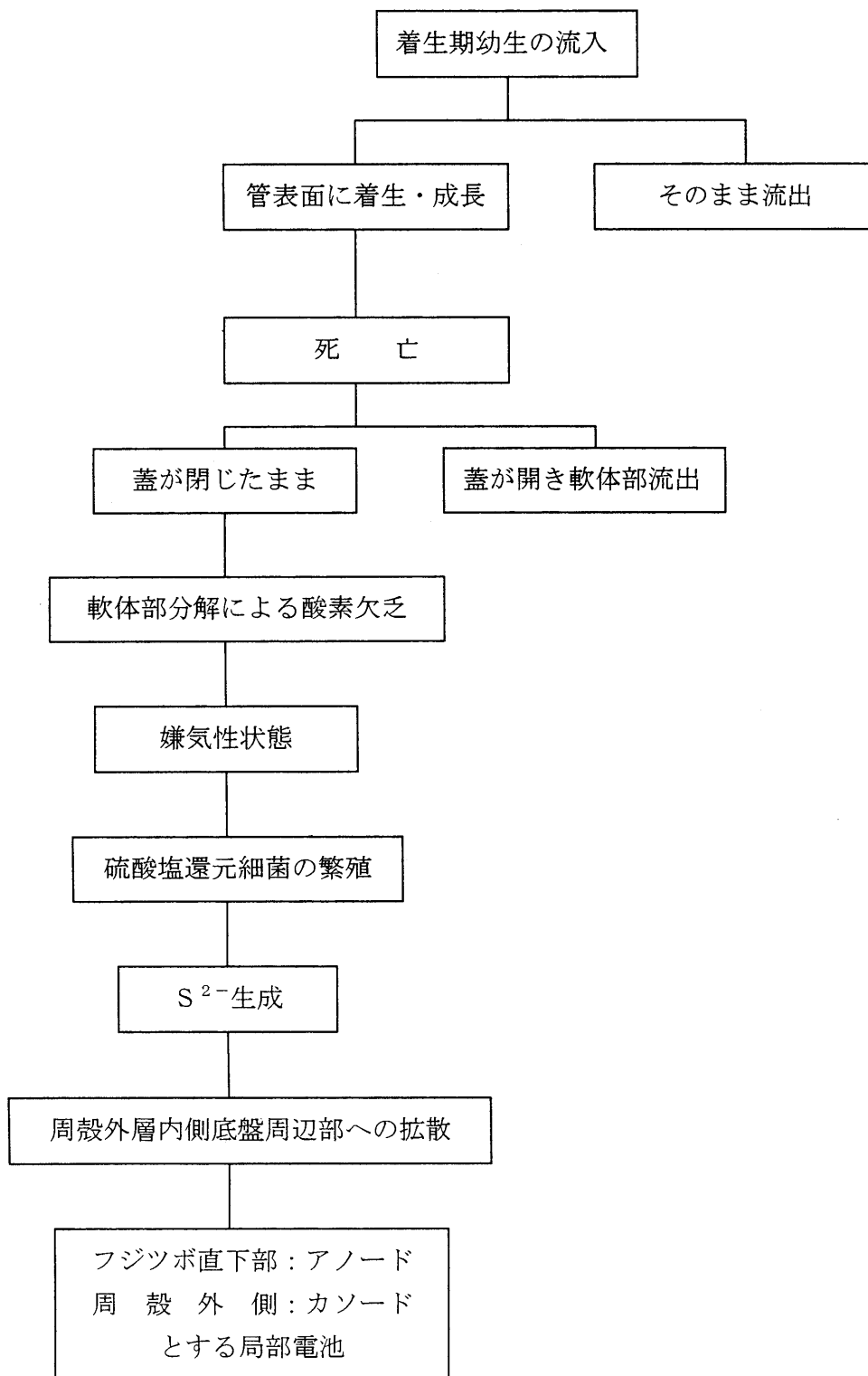


図6-10 フジツボ直下の粒界腐食発生プロセス

第7章 紫外線による付着防止

7.1 緒言

第6章に記したように復水器管内面に付着成長したフジツボは腐食の原因となるので、付着の防止をはかることが必要となる。

塩素注入が十分に可能であった時代には、復水器管内面へのフジツボの付着は見られなかったが、塩素注入の規制によって効果のある注入が不可能となったのである¹⁾。

したがって塩素にかわる付着防止技術が必要となった。

塩素は最初上水道の殺菌に用いられたが、着生期幼生をも殺すことが判明し、さらに殺す濃度より遥かに低い濃度で付着を防止できることが分かったため、今迄その付着防止濃度で注入されてきた¹⁾。

無公害の殺菌方法としては、最近はおゾンと紫外線が広く用いられているが、おゾンは無公害とは言えない²⁾ので、紫外線を取り上げて検討する。

まず紫外線照射で着生期幼生を殺せるかを確かめた上で、次に付着を防止させるに必要な照射量を求める。

7.2 室内実験

大型飼育槽実験に先立ち、紫外線照射の条件把握を目的に室内実験を実施した。幼生の死亡に必要な照射量と不活性化照射量については、結果のみを示す。なお参考のため、フジツボの生活史を図7-1に示す。

7.2.1 試験装置および試験方法

試験装置の概略を図7-2に示す。動きの敏捷なイワフジツボ (*Chthamalus* sp.) のノープリウス幼生 (大多数はⅡ、Ⅲ期) およびキプリス幼生のみを選別し、各々0.45 μmフィルタでろ過した天然海水15mlとともにシャーレに収容した。収容数はノープリウス幼生の場合200±50個体、キプリス幼生の場合10~30個とした。幼生と海水を収容したシャーレに上方より紫外線照射した。紫外線ランプは254.7nmの紫外線を発するものを使用した。紫外線ランプの本数と距離を種々に変えると種々の紫外線照度をうることができる。紫外線照度は紫外線強度計TOPCON UVR-254型により測定した。各強度レベルの紫外線を種々の時間照射した。

紫外線照射終了後直ちにシャーレの水を換水した。

紫外線照射後80時間にわたって幼生の行動・状態を顕微鏡下で観察した。この間一定時間毎にシャーレの水を換水した。

7. 2. 2 試験結果

7. 2. 2. 1 外観

紫外線照射は幼生の外観を変化させなかった。紫外線照射によって死亡した幼生は、体表面には損傷・異物は認められなかった。

7. 2. 2. 2 照度と照射時間の影響

幼生に対する紫外線の効果としては、細菌に対してと同じく、同一の照射量（照度（ mW/cm^2 ） \times 時間（ sec ））であれば、図7-3に示すようにほぼ同一の効果が得られることが分かった。

7. 2. 2. 3 遅延効果の発現

図7-4に示すように照射量が少なくなる程幼生死亡率は低下し、照射後の時間経過とともに徐々に死亡が進行していく傾向が見られた。低照射量の場合、照射後72時間以降も引き続いて死亡し続ける。

7. 2. 2. 4 死亡に必要な照射量

(1) ノープリウス

照射後72時間以内にすべての幼生を死亡させるには $672 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ 必要なことが分かった。

(2) キプリス幼生

$12,600 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で照射後72時間後の死亡率は71～91%であった。

7. 2. 2. 5 不活性化照射量

(1) ノープリウス幼生

ノープリウス幼生を72時間以内に死亡させるには $672 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 必要であるが、それより遥かに少ない $246 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で72時間以内の幼生の脱皮が不可能となり、さらに少ない $168 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で幼生が遊泳力を失う。したがって脱皮のできない $246 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で付着を防止でき、遊泳力を失う $168 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ でも付着を防止できる可能性がある。

(2) キプリス幼生

キプリス幼生を死亡させるには $12,600 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ 以上必要であるが、それより遥かに少ない $2,500 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で少なくとも一時付着行動を示さないレベルまで活性が低下する。したがって $2,500 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ でも付着を防止できる可能性がある。

7. 3 大型飼育槽実験

室内実験によって死亡に必要な照射量よりも遥かに少ない照射量で付着を防止できる可能性があることが明らかになったので、大型飼育槽にて実際に防止でき

る照射量について検討した。

7. 3. 1 試験装置および試験方法

試験装置の概略を図7-5(a)に示す。兵庫県御津町室津、池の浜の海水を水中ポンプで汲上げ、図7-5(b)に示す紫外線照射装置に通す。照射量は海水の流速を調整することで種々の照射量に設定した。紫外線照射後の海水をNX X 1 4プランクトンネットで濾過し、幼生を捕集した。濾過海水はそのまま1 m³の大型飼育槽に導き、捕集した幼生は個体数を計数した後收容した。

キプリス幼生を除外する飼育槽ではノープリウス幼生のみを約10,000個体、キプリス幼生を除外しない飼育槽ではキプリス幼生約250個体、ノープリウス幼生約10,000個体とした。

換水は紫外線を照射した後、濾過した海水を用いて隔日に行ない、あわせて餌料の *Chaetoceros* sp. を濾過海水に添加して紫外線照射したものを隔日に給餌した。

7. 3. 2 試験結果

7. 3. 2. 1 海水の紫外線吸光度

使用海水の紫外線吸光度は悪天時を除き1 cmあたり0.009~0.046であった。

7. 3. 2. 2 飼育状況

幼生は1カ月間順調に成長した。即ち、ノープリウス幼生のみを收容した飼育槽において、図7-6に示すように順調にキプリス幼生に変態し、キプリス幼生は次々に付着し、31日後には親フジツボが953個体付着していた（ほとんどがタテジマフジツボでヨーロッパフジツボが少数）。

23日目よりノープリウス幼生が再び多数出現したのは、付着した親フジツボが成熟して幼生を産卵孵化したものであり、飼育が至って順調であったことを示している。

7. 3. 2. 3 ノープリウス幼生の脱皮・変態阻止に必要な照射量

幼生の脱皮・変態の状況を図7-7に示す。紫外線を照射した場合、照射量の増加にともない幼生の変態は概ね抑制される傾向にあり、特に17 mW・sec/cm²以上ではより顕著であった。

7. 3. 2. 4 付着防止に必要な照射量

(1) ノープリウス幼生

紫外線照射による付着防止効果を表7-1に示す。13 mW・sec/cm²以上では照射量が増すにつれて付着率は減少する傾向を示し、40 mW・sec/cm²で付着率9.9%に減少（すなわち付着防止率90.1%）した。

(2) ノープリウス幼生およびキプリス幼生混在

キプリス幼生を除外しない場合の紫外線照射による付着防止効果を表7-2に示す。17 mW・sec/cm²で付着率64.8%に減少(付着防止率35.2%)し、さらに1,000 mW・sec/cm²では付着率平均1.9%に減少(付着防止率98.1%)した。

7.3.2.5 フジツボ類以外の付着生物の付着防止に必要な照射量に対する付着防止効果

フジツボ類以外に飼育槽に付着したカンザシゴカイ類とマガキの付着数を表7-3に示す。

(1) カンザシゴカイ類

カンザシゴカイ類においては、幼生の収容数の調整を行なっていないためコントロールにおける付着数のばらつきが大きく、正確な付着防止率を求めることはできなかつた。しかし、初回実験において各飼育槽ともある程度以上の幼生を収容しており、照射量1,000 mW・sec/cm²で、カンザシゴカイ類の付着はほぼ防止できるものと考えられる。

(2) マガキ

マガキにおいても、幼生の収容数の調整を行なっていないため、正確な付着防止率をえることはできなかつたが、第2回実験の結果から、照射量40 mW・sec/cm²ではマガキの付着防止率は小さいと考えられる。

7.4 紫外線照射後生残しているフジツボ類に対する紫外線の残存影響

7.4.1 試験方法

紫外線照射を受けたフジツボ類幼生のうち、死亡をまぬがれて成長を続けて変態付着し、成体となった個体が紫外線照射の影響として成長抑制等の異状が発生しないかを調査した。

紫外線照射したにもかかわらず飼育槽内に付着したフジツボ類成体を付着基盤とともに前面海域の約50 m沖合いに約1カ月間浸漬し、生存率、成長量を調査した。

7.4.2 試験結果

7.4.2.1 成長量

フジツボ類の成長量を図7-8に示す。照射量と成長量との間には明瞭な関係は認められず、フジツボ類幼生が一度フジツボ類成体となると、幼生期に紫外線照射されたか否かにかかわらず、また、紫外線の照射量にかかわらず順調に成長するものと見なされた。

7.4.2.2 生残率

フジツボ類の生残率を表7-4に示す。照射を受けなかったもの（コントロール）よりも照射を受けたものの方が大きい値を示し、幼生期における紫外線照射により、もともと生命力の弱い個体が淘汰され、頑強な個体のみが生き残って成長を続けたことを示唆している。

7.5 モデル水路実験および大型飼育槽実験

大型飼育槽では紫外線照射後1カ月間の付着防止効果を試験したが、その間給餌を行なった。餌料の量が多いと抵抗力が大きいことが塩素処理で報告されている³⁾ので、天然給餌条件下での大型飼育槽実験を行なった。火力・原子力発電では取水海水が放出されるまでの時間は数分というケースが多いので、照射後10分間付着能力を奪うのに必要な照射量を求めた。

7.5.1 試験装置及び試験方法

試験装置の概略を図7-9に示す。海水に紫外線照射後、内径30mm長さ60mの塩化ビニル管に0.1m/sで通水する。

モデル水路を出た海水を95 μ mフィルターで幼生を濾過した後、1m³大型飼育槽に4.2l/minで導入し、オーバーフローさせる。大型飼育槽にはキプリス幼生約210個体、ノープリウス幼生約13,000個体を収容した。試験は1989年6月12日～7月14日の約1カ月間実施した。

7.5.2 試験結果

7.5.2.1 海水の吸光度

海水の吸光度は最低0.02、最大0.19、平均0.04であり、0.1以下で98%を占めた。

7.5.2.2 海水中の幼生数

試験期間中取水した海水中の幼生数を表7-5に示す。ノープリウス幼生は最大3,000個/m³、キプリス幼生は最大150個/m³出現したが、キプリス幼生は出現しないときが1回あった。

7.5.2.3 火力・原子力発電所での付着防止に必要な照射量

モデル水路実験によって火力・原子力発電所に適用できる必要照射量が判明した。

(1) 大型付着生物の種類数

大型付着生物の種類を表7-6に示す。コントロール（照射を受けなかったもの）においては、フジツボ4種類、カンザシゴカイ2種類、二枚貝3種類、その他6種類、計15種類の大型付着生物が確認された。

一方、照射量85mW・sec/cm²ではフジツボは2種類に減少し、カンザシゴカイ類は皆無、二枚貝2種類、その他4種類の計8種類に減少した。照射量2

50 mW・sec/cm²になっても付着生物は8種類であったが、さらに照射量700 mW・sec/cm²になると、フジツボ類、カンザシゴカイ類、二枚貝類とも全く付着せず、その他3種類が付着したに過ぎず、照射量の増加とともに出現種類数は減少した。

(2) 大型付着生物の個体数

大型付着生物の個体数を表7-7に示す。85 mW・sec/cm²照射によりコントロールの3.4%に急減し、250 mW・sec/cm²照射で2.9%、さらに700 mW・sec/cm²照射で1.4%と照射量の増加にしたがって減少する。700 mW・sec/cm²では石灰質の殻を作るものは付着しなくなった。

(3) 大型付着生物の湿重量

大型付着生物の湿重量を表7-8に示す。コントロール（照射を受けなかったもの）では湿重量9.6gであったのに対し、85 mW・sec/cm²では2.4gに減少した。また250 mW・sec/cm²では1.3g、700 mW・sec/cm²では0.8gと照射量の増加とともに減少した。

(4) モデル水路の入口から出口までの付着状況の変化

a) 大型付着生物の個体数

モデル水路の入口から出口までの大型付着生物の個体数の変化を図7-9に示す。コントロールでは、入口に付着が多く、その後急に減少していく傾向を示した。また照射区でもやはり入口付近あるいは前半部に付着が多く、後半で減少していく傾向が見られた。

b) 大型付着生物の湿重量

モデル水路の入口から出口までの大型付着生物の湿重量の変化を図7-11に示す。入口に付着物が多く、その後減少する傾向を示した。

7.5.2.4 天然餌料による大型飼育槽試験結果

ノープリウス幼生に対する紫外線照射量と付着防止効果との関係を図7-12に示す。図には7.3の給餌条件下でのデータもプロットしてある。図より天然餌料では付着防止に必要な照射量が少なくすむことが分る。

天然餌量の場合17 mW・sec/cm²で93%の付着防止効果が得られた。

7.6 考察

7.6.1 幼生死亡機構

紫外線照射後71~75時間のノープリウス幼生のデータをもとに紫外線照射量と幼生生存率との関係を求めると図7-13が得られる。

片対数紙上で直線になったことから、紫外線による殺菌機構で用いられている1ヒット性1標的モデルが適用できた。図中の直線は、次式で示すことができる。

$$L = \exp(-8.38 \times 10^{-3} I_t)$$

L : 幼生生存率 (-)

I_t : 紫外線照射量 ($\text{mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$)

7. 6. 2 ストレス効果

ノープリウス幼生に給餌した大型飼育槽試験において、 $9 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ と $13 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ の照射量の2つの水槽を使用した。それらの結果を図7-14に示す。照射率 $9 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ においては二つの水槽でバラツキが大きかったが、平均値でみるとコントロール（照射を受けなかったもの）の120%の個体が付着していた。 $13 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ になると個体数はコントロールよりも減少し、2つの水槽間でのバラツキはほとんどなかった。

このように付着防止効果が発現する照射量よりも少ない照射量では、付着個体数のバラツキが大きく、コントロールよりも付着個体数が増加する現象はストレス効果を示すものと考えられる。生物は過酷な作用を受けると死に至るが、僅かの作用はストレスとなって、かえって生物活動が盛んになることのあることが知られており、本ケースがそれに相当するものと考えられる。

7. 6. 3 キプリス幼生に対する付着防止効果

室内実験、大型飼育槽実験、モデル水路実験の結果からキプリス幼生に対する紫外線照射の効果をとりとまとめると図7-15が得られる。キプリス幼生は攝餌しないため、給餌の影響は考えなくともよい。 $30 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ の照射量でほぼ完全にフジツボ類の付着を防止することができることが分かった。

7. 6. 4 海洋細菌の殺菌による付着防止

海洋富栄養細菌は $20 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で90%殺菌されるにもかかわらず、表7-7に示すように $85 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ の照射量でも二枚貝は半分にしか減少せず、海洋細菌の殺菌による付着防止には大きな期待はできないことが分かった。

7. 7 結言

フジツボ類幼生を用いて室内実験、大型飼育槽実験を行ない、さらに天然海水を用いた一過式モデル水路実験を行ない、塩素注入に代替可能なことが明らかになった。また、次の点が明らかになった。

- 1) 照射強度×時間＝照射量が一定であればほぼ同一の効果が得られる。
- 2) 紫外線照射によってフジツボ類幼生を死亡させることができる。
- 3) フジツボ類幼生の付着を防止するには、死亡させるよりも遥かに少ない照射量で良い。
- 4) 紫外線を照射しても付着できた個体はその後の死亡率も少なく、成長にも

影響を受けない。

5) ノープリウス幼生の抵抗力は豊富な給餌によって向上する。

6) 微量の紫外線照射はノープリウス幼生にストレス効果を与え、無照射よりもかえって付着が促進されることがある。

7) 大型付着生物の付着に対する紫外線照射の効果は次の通りである。

85 mW · sec / cm² で種類数は半減し、個体数は無照射の 3.4% に激減する。

250 mW · sec / cm² では種類数の減少は 85 mW · sec / cm² と変わらないが、個体数は無照射の 2.9% に減少する。

700 mW · sec / cm² では試験した 15 種類中 3 種類に減少し、石灰質の殻を作るものは付着しなくなり、個体数は無照射の 1.4% に減少する。

第7章 文献

- 1) 川辺允志：海水のクロリネーションの過去と現在、セミナークロリネーションの過去と現在予稿集、11、海生懇、1986
- 2) 川辺允志：大型付着生物対策技術総覧、112、海生懇、1998
- 3) 海水及び河水使用発電所における汚損対策、海生懇、1986

表 7 - 1 ノープリス幼生のみを対象とした場合の紫外線照射によるフジツボ類付着防止効果

	照 射 量 (mW・sec/cm ²)	ノープリス幼生数 約13,000として 補正した付着数		0 mW・sec/cm ² に対する割合 (%)	付 着 防止率 (%)
第 1 回	0	756		100	0
	9	318	909	120.2	-20.2
		1,500			
	13	461	478	63.2	36.8
		494			
17	169		22.4	77.6	
第 2 回	0	953		100	0
	26	106		11.1	88.9
	40	94		9.9	90.1

表 7 - 2 ノープリス幼生およびキブリス幼生共に対象とした場合の紫外線照射によるフジツボ類付着防止効果

照 射 量 (mW・sec/cm ²)	ノープリス幼生数 約13,000として 補正した付着数	0 mW・sec/cm ² に対する割合 (%)	付着防止率 (%)	
0	466	100	0	
17	302	64.8	35.2	
1,000	14	3.0	97.0	98.1
	5	1.1	98.9	
	7	1.5	98.5	

表 7 - 3 カンザシゴカイとマガキの付着数

	飼育槽	照 射 量	カンザシゴカイ	マガキ
	No.	(mW·sec/cm ²)		
第 1 回	2	0	3,226	0
	3	0	717	0
	8	9	3,567	5
	9	9	5,632	4
	6	13	3,024	4
	7	13	3,083	1
	4	17	2,026	0
	5	17	1,982	0
	10	1,000	7	0
	11	1,000	0	0
	12	1,000	0	0
	第 2 回	13	0	20
15		26	1	1
14		40	0	53

表 7 - 4 供試フジツボ類の生残率

照 射 量 (mW·sec/cm ²)	浸漬開始時 の個体数	終 了 時 の個体数	生 残 率 (%)
0	14	7	50.0
26	8	7	87.5
40	7	6	85.7

浸漬開始時の殻底長径：3～9mm

表7-5 海水中のフジツボ類幼生密度

測定日	ノープリウス幼生	キプリス幼生
6月 6日	2,500~3,000	20~40
13	1,200~2,000	3~40
14	2,000~2,300	5
7月 4日	150	150
6	30	0
8	200	100
11	40	4
10月 2日	2,500~3,000	20~40
5	1,200~2,000	3~40
9	2,000~2,300	5
11	150	150
16	30	0

昭和63年(1988)、池の浜海岸
 数値は海水1 m³あたりの個体数

表7-6 モデル水路において出現した大型付着生物の種類数

生 種 類		紫外線照射 (mW·sec/cm ²)			
		0	85	250	700
フジツボ 類	タテジマフジツボ	○	○	○	×
	サンカクフジツボ	○	○	○	×
	ヨーロッパフジツボ	○	×	×	×
	シロスジフジツボ	○	×	×	×
カンザシ ゴカイ類	A 種	○	×	△	×
	B 種	△	×	×	×
二枚貝類	マガキ	○	△	×	×
	ムラサキイガイ	○	○	△	×
	タマエガイ *	△	×	×	×
その他	ヨコエビ泥棲管	○	○	○	○
	他毛類泥棲管	○	○	○	○
	盤状コケムシ	○	○	×	×
	ヒドロ虫	○	○	○	○
	群体ボヤ	○	×	△	×
	単体ボヤ	○	×	×	×
種 類 数		15	8	8	3

○：出現 △：1 個体（群体）のみ ×：出現せず *：思われるもの

表7-7 モデル水路における大型付着生物の個体（群体）数
とコントロール（照射を受けなかったもの）に対する比率

照射量 (mW·sec/cm ²)		大型付着生物の種類								
		フジツボ 類	カンザシ ゴカイ類	二枚貝類	ヨコエビ 多毛類の 泥棲管	盤状 コケ類	ヒドロ虫 類	群体 ホヤ類	単体 ホヤ類	計
0	付着数	47	2.656	18	635	8	21	8	10	3,403
	付着率(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
85	付着数	14	0	8	85	2	838.1	0	0	117
	付着率(%)	29.8	0	44.4	13.4	25	2	0	0	3.4
250	付着数	12	1	1	82	0	9.5	1	0	99
	付着率(%)	25.5	0.04	5.6	12.9	0	2	12.5	0	2.9
700	付着数	0	0	0	46	0	9.5	0	0	48
	付着率(%)	0	0	0	7.2	0	0	0	0	1.4

表7-8 モデル水路全体での付着物の
湿重量と付着防止効果

照射量 (mW·sec/cm ²)	付着湿重量 (g)	付着防止率 (%)
0	9.6	0.0
85	2.4	75.0
250	1.3	86.5
700	0.8	91.7

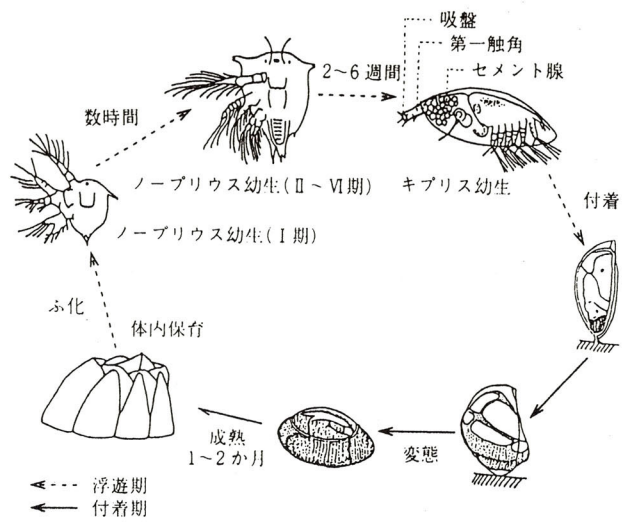


図7-1 タテジマフジツボの生活史

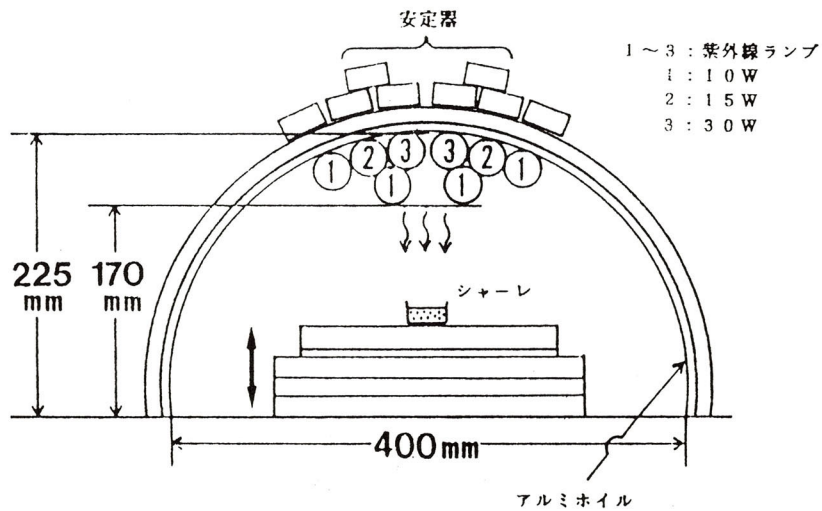


図7-2 紫外線照射装置

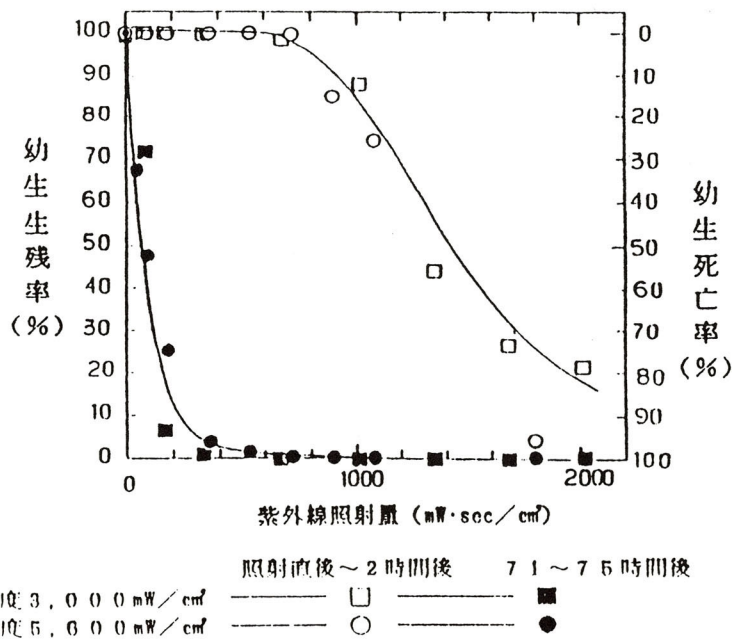
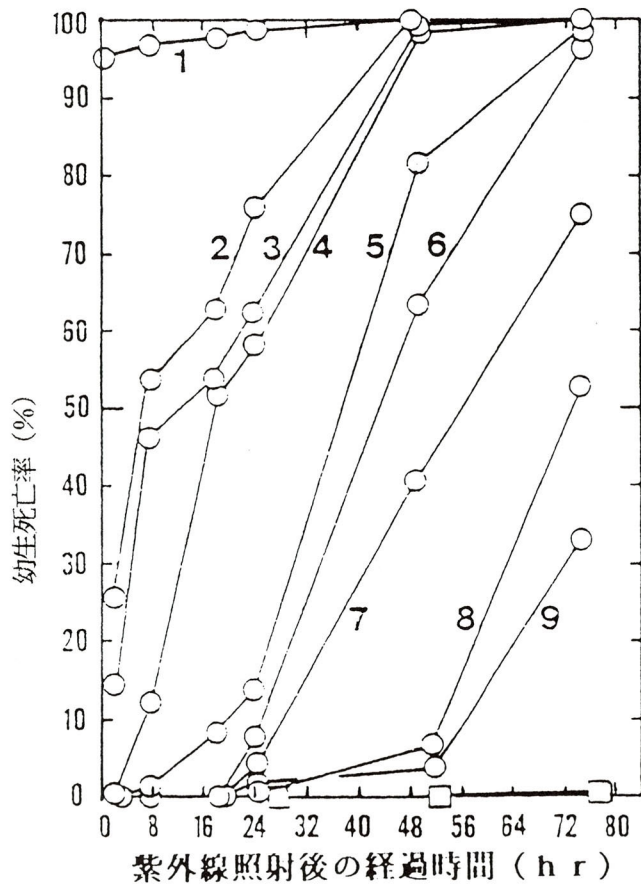
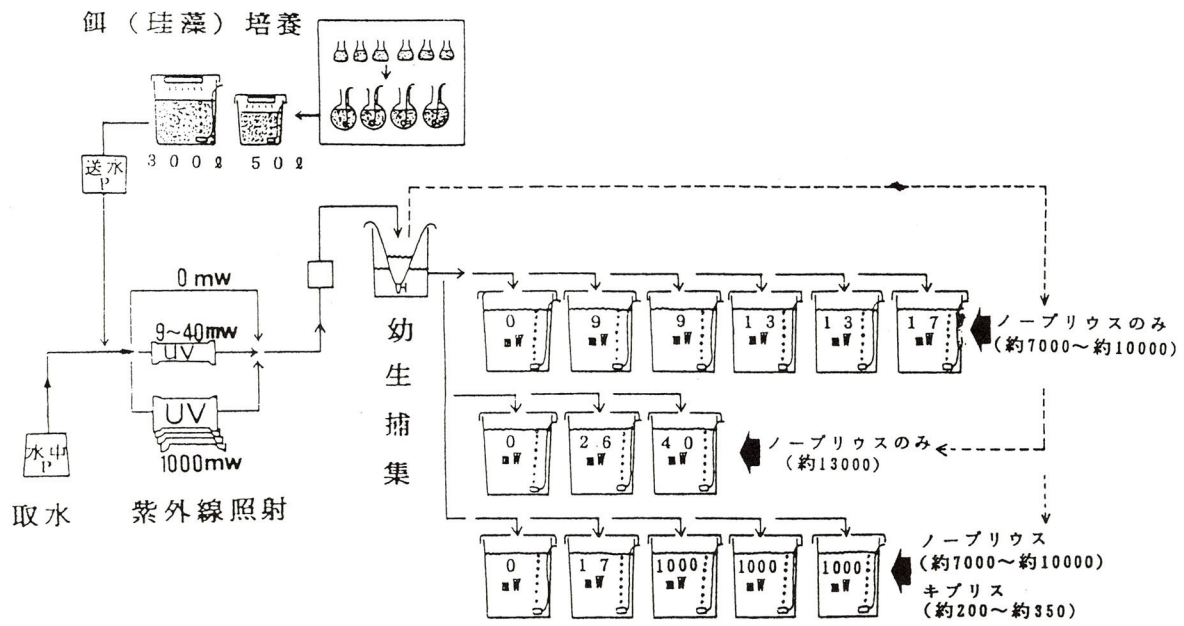


図7-3 照度 (mW/cm²) と照射時間 (sec) の影響 (ノープリウス幼生)

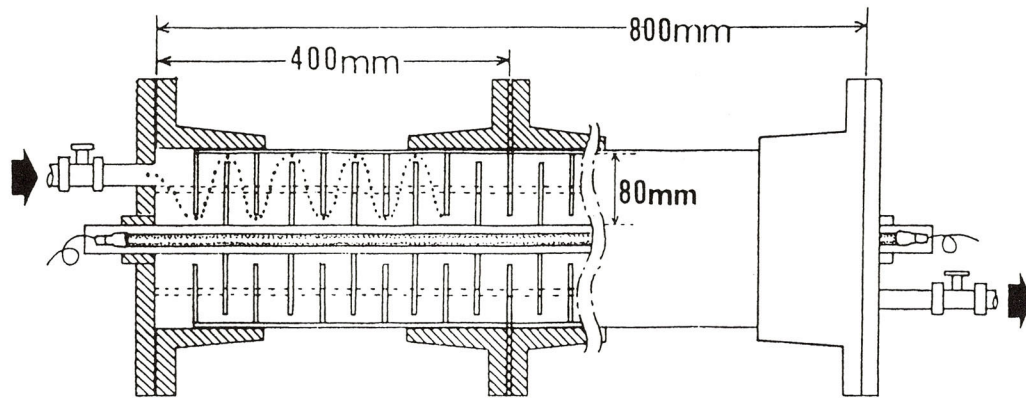


- 1 : 照射時間 10分 (1800 mW·s/cm²)
- 2 : 6分 (1080 ")
- 3 : 5分 (900 ")
- 4 : 4分 (720 ")
- 5 : 3分 (540 ")
- 6 : 2分 (360 mW·s/cm²)
- 7 : 1分 (180 ")
- 8 : 30秒 (90 ")
- 9 : 15秒 (45 ")
- : コントロール (0 ")

図7-4 紫外線照射後の時間経過に伴う幼生死亡率の変化 (紫外線照度3.0 mW/cm²)



(a) 実験システムの概要



(b) 紫外線照射装置（高レベル）

図7-5 大型飼育実験装置

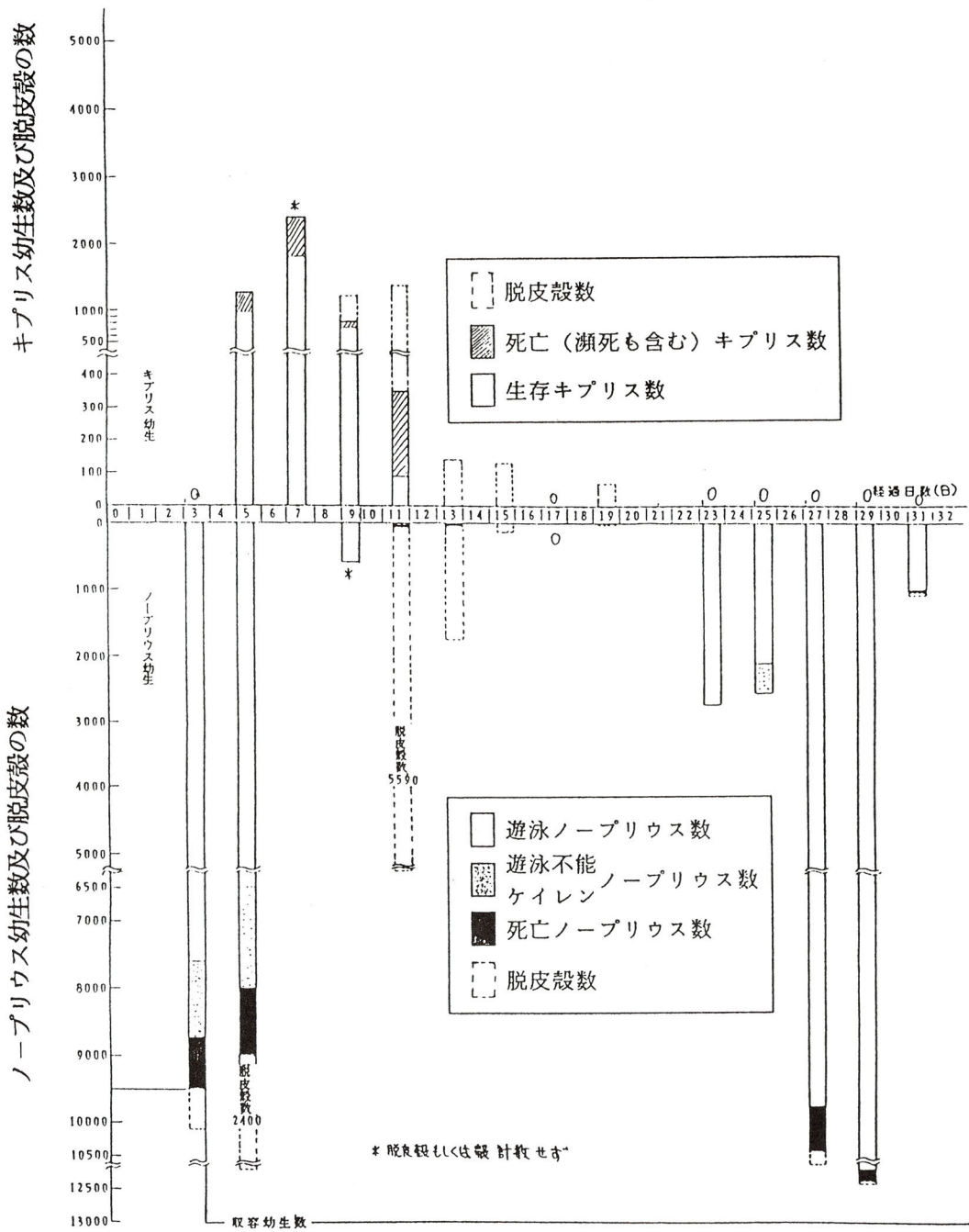


図7-6 ノープリウス幼生を対象とした場合の幼生数の推移コントロール (照射量 $0 \text{ mW} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$)

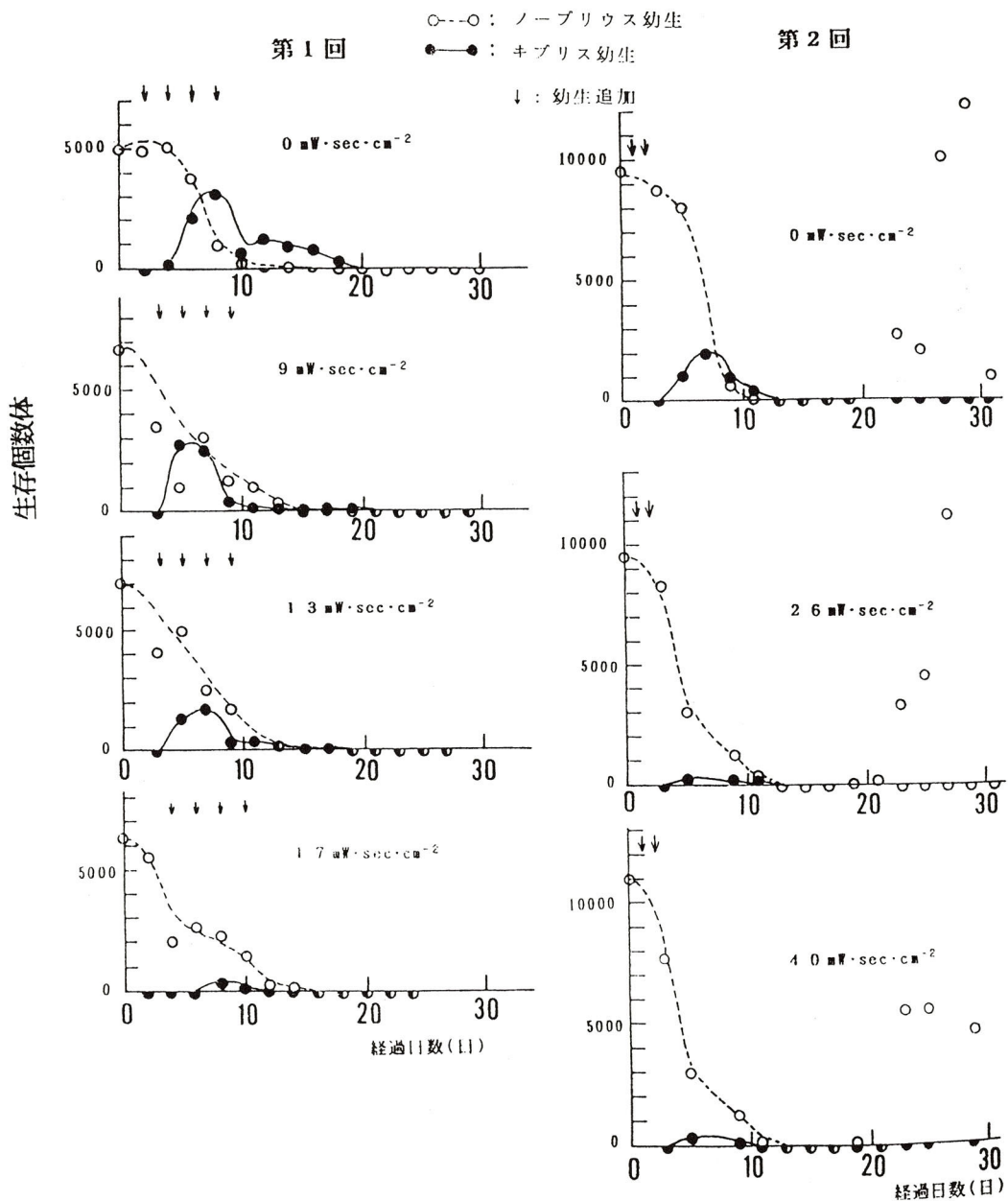
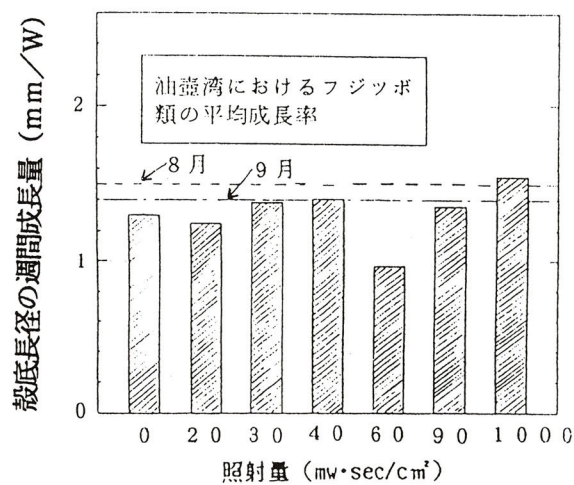


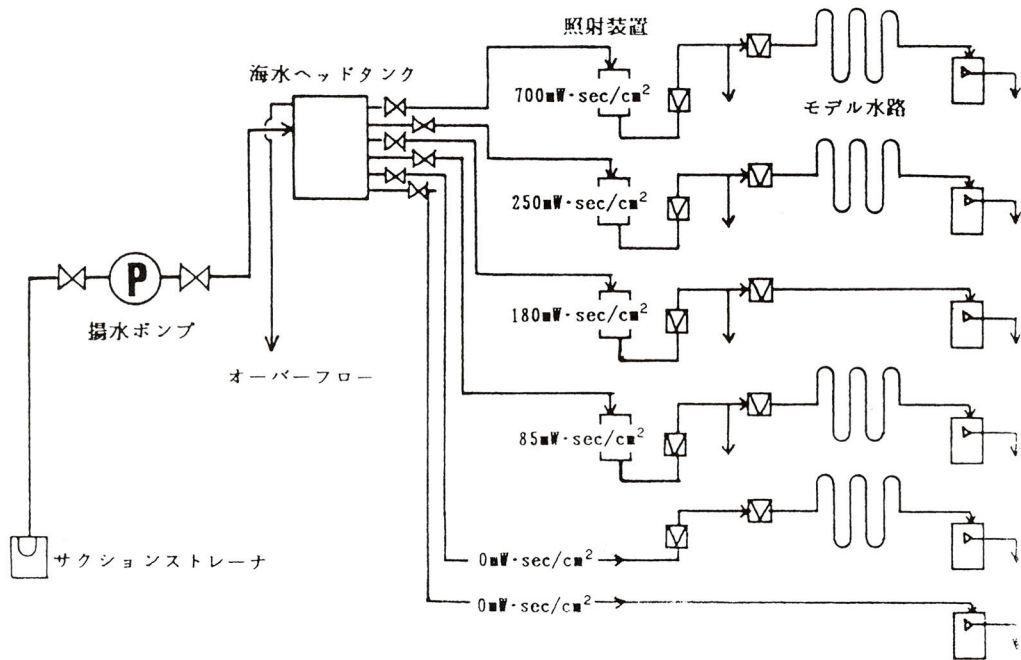
図7-7 キプリスを除外する

(ノープリウスのみ対象) ケースにおける幼生変態状況

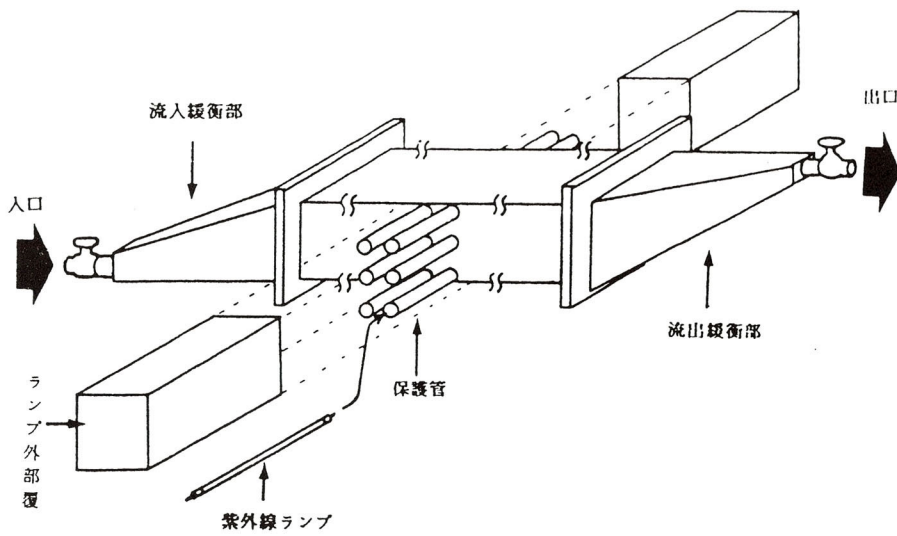


浸漬 8月20日~9月7日

図7-8 試料フジツボ類の平均成長量 (1週間あたり)



(a) 実験システムの概要



(b) 紫外線照射装置

図7-9 モデル水路および大型飼育槽実験

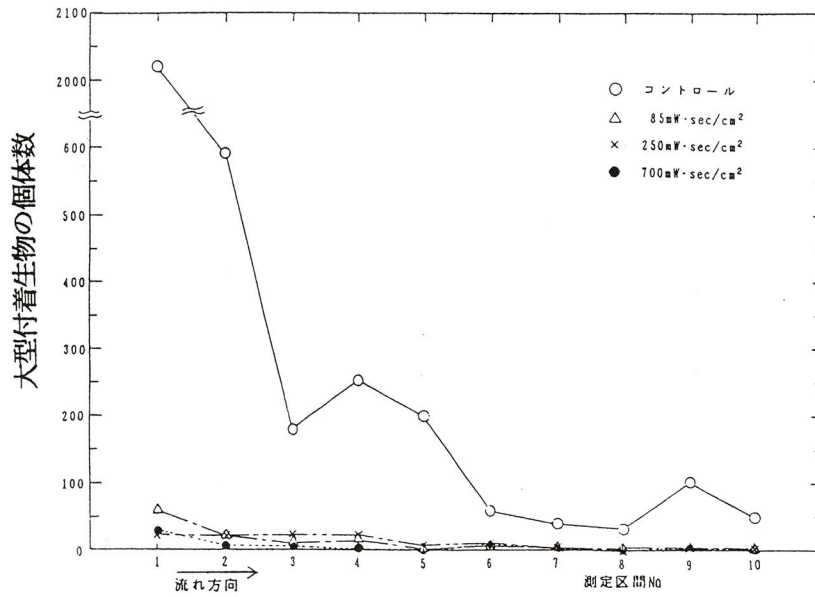


図7-10 モデル水路入口から出口までの大型付着生物の個体数推移

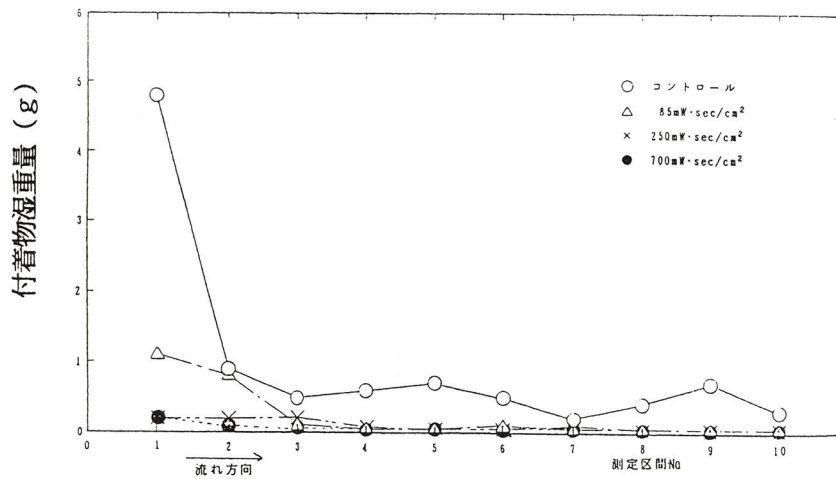


図7-11 モデル水路入口から出口までの付着物湿重量の推移

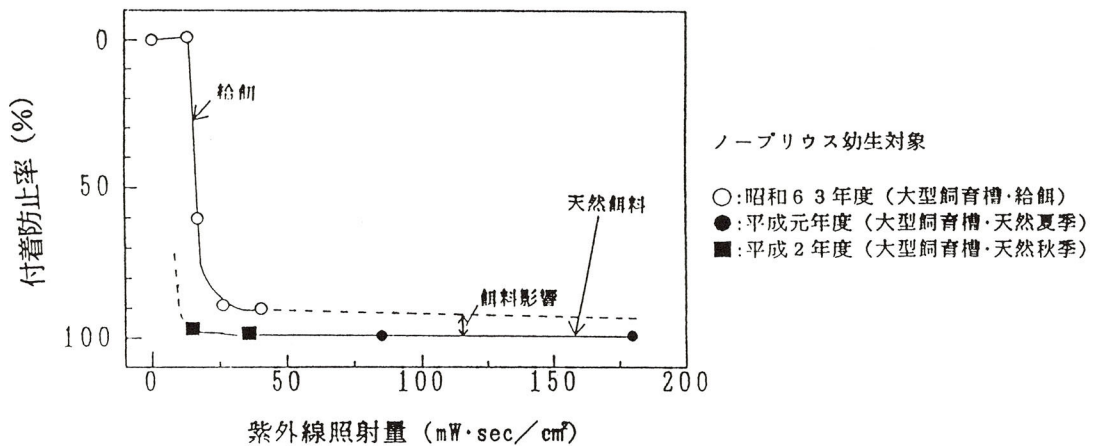


図7-12 ノープリウス幼生対象大型飼育槽におけるフジツボ類付着防止効果 (個体数)

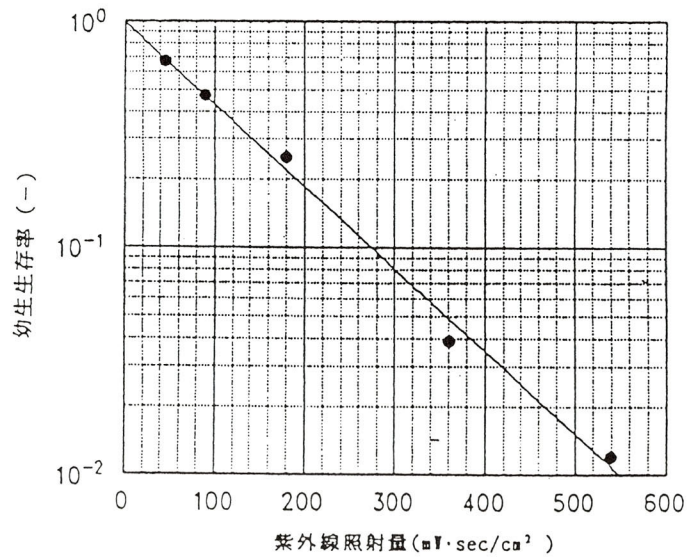


図7-13 紫外線照射量と幼生生存率の関係
3000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、71~75時間後

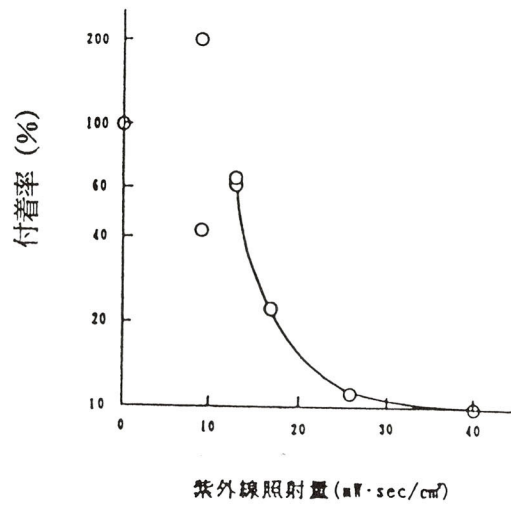


図7-14 大型飼育槽における照射量と付着率

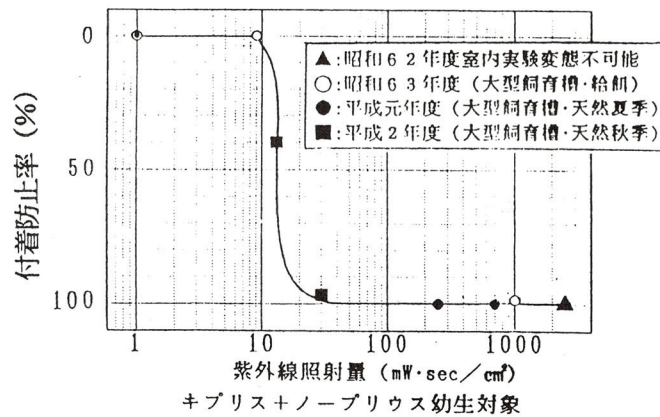


図7-15 キプリス幼生対象大型飼育槽における
フジツボ類付着防止効果(個体数)

第8章 汚れ係数簡易測定法

8.1 緒言

復水器管が汚れると、伝熱性能および真空度が低下し、プラント効率の低下すなわち燃料消費量の増加をもたらす。永田¹⁾らの報告によれば、管清浄度が20%低下したとき、真空度が4 mmHg低下し、そのために250 MWのプラントで1カ月1,000万円燃料費が増加した例がある。経済的観点から、最近は、冷却管の掃除の時期の確定および汚れの防止が復水器運転上の最重要事項になっている。復水器の性能は通常設計値²⁾との比較で評価され、性能低下の主原因は冷却管の汚れによるものとされている。

冷却管は内外面とも汚れるのであるが、外面汚れの影響は内面汚れのその1/3～1/5程度あるいは無視できるとの報告^{3)～5)}がある。したがって本研究では内面汚れのみを取り扱うことにする。

汚れ係数と付着物量との関係も種々報告されてい^{6) 7)}が、その関係が汚れの種類によって異なるため、復水器の性能との関連を議論するためには汚れ係数の直接測定が要求される。汚れ係数を復水器稼働中に測定するために、種々の汚れ計が考案されている⁸⁾が、まだ一般に普及していない。従来は、復水器中のある管の隣の1本の管を掃除して、両管の冷却水の温度上昇を比較する方法がとられている。これは大がかりな測定となるので、管を引き抜き、その汚れを測定し、復水器性能管理に役立てる方法が広く実施されている。

引抜管の汚れ係数測定は、実機と同様に、蒸気加熱の熱貫流率測定装置を用いる比較法によって行われている。しかしこの装置が設置されている箇所は、わが国で3箇所にすぎず、引抜管をそこまで運搬せねばならない。その際、生物汚れの測定の場合には、生物皮膜の構造が変化しないように、特別の配慮が必要である^{7) 8)}。

また使用蒸気の温度も実機と同様に低温（低圧）のものでなければならないが、低温で測定できる装置はわが国で1箇所にすぎない。

したがって、生物皮膜を損なうことなく、しかも入手しやすい熱源を用い、どこへでも容易に設置でき、簡単な操作で正確に汚れ係数を測定する装置の開発が望まれる。そこで引抜管を一種の電気炉に入れ、ふく射加熱し、管表面の温度上昇を清浄管のそれと比較することにより汚れ係数を算出する新しい方法の開発を試みた。

8.2 測定原理

電気加熱方式による管内面汚れ係数測定のための物理モデルを図8-1に示す。内面に汚れ層が付着したテスト管に冷却水を流し、それを外周から均一にふく射加熱する。図において、 Q は加熱量（伝熱量）、 T は温度、 λ は熱伝導率、 α は管内面の対流熱伝達係数、 G は冷却水の質量流量である。添字 T, F, W はそれぞれテスト管、汚れ層、冷却水を、 O および i はそれぞれテスト管の外面および内面を示す。汚れは管内面に均一に付着し、汚れ層の厚さは薄く、それが付着しても管内流路断面積には影響しないと仮定する。さらに、汚れは管内面の対流熱伝達 α_w には影響しないと仮定する。

汚れの厚さを δ_F 、熱伝導率を λ_F とすると、汚れ係数 R_F は次式で定義される。

$$R_F = \frac{\delta_F}{\lambda_F} \quad (1)$$

管径方向の熱通過の関係より R_F を求めると次式が得られる。

$$R_F = \frac{\pi D_i L (T_o - T_w)}{Q} - \frac{1}{\alpha_w} - \frac{D_i}{2\lambda_T} \ln \frac{D_o}{D_i} \quad (2)$$

ここに L は管の被加熱長さ、 D_i は管内径、 D_o は管外径である。

式(2)において、 Q は冷却水の温度上昇（出口混合平均温度 $T_{w, out}$ と入口混合平均温度 $T_{w, in}$ との差）と G の測定値および低圧比熱 C_p より、次式で算出される。

$$Q = GC_p (T_{w, out} - T_{w, in}) \quad (3)$$

また T_o には管外径表面の面積平均温度、 T_w には次式の値を与える。

$$T_w = \frac{T_{w, out} + T_{w, in}}{2} \quad (4)$$

管内対流熱伝達の特性については既に詳しい研究がなされている⁹⁾ので、その成果を適用することができる。あるいは α_w は汚れがない場合の管（同種の新管または洗浄後の管）の測定値 T_{oo} 、 T_{wo} および Q_o より、次式で求める。

$$\frac{1}{\alpha_w} = \frac{\pi D_i L (T_{oo} - T_{wo})}{Q_o} - \frac{D_i}{2\lambda_T} \ln \frac{D_o}{D_i} \quad (5)$$

熱電対を用いて T_o あるいは T_{oo} を測定する場合には、熱流束が大きいので、

熱電対温度接点の埋め込み方がそれらの測定値に影響する。そしてその測定精度が α_w および R_F の測定精度に影響する。もし、テスト管の実測の後、同じ管を洗浄して汚れ層を除去し($R_F = 0$)、熱交換を行わせ、同じ熱電対で温度測定を行った場合には、それらが真の外表温度を示さなくても、共通に D_o とは若干異なる直径 D^* の位置の温度を指示していると考えることができる。その時、(D^*/D_i)および α_w の値が共通であるので、次式より R_F を求めることができる。

$$R_F = \pi D_i L \left\{ \frac{(T_o - T_w)}{Q} - \frac{(T_{oo} - T_{wo})}{Q_o} \right\} \quad (6)$$

場合には、式(6)はさらに次のように簡単になる。

$$R_F = \frac{\pi D_i L}{Q} (T_o - T_{oo}) \quad (7)$$

8.3 測定装置及び測定方法

図8-2は測定装置の概略を示す。冷却水は海水槽または淡水槽より(生物皮膜汚れの場合には実機と同種の水を用いる必要がある)、循環水ポンプ、流量調整弁、入口混合室、助走部を経てテスト管に流入し、出口混合室、流量計、冷却器を経て、元の水槽に戻る。

テスト管は割形の管状電気炉でふく射加熱される。ふく射熱交換を効果的にするために、テスト管の外表面にはツヤ消し黒色塗料を塗布した。また、電気炉内の空気の自然対流により管周方向に温度分布が生ずるので、平均温度を測定するために助走部を含めたテスト管全体が回転できるようになっている。

管表面温度測定用の熱電対には素線径0.1mmエナメル被覆クロメル・アルメル線を用い、取付け位置は冷却水の入口側と出口側の電気炉側端部から内部に向かってそれぞれ300mmの2点とした。管表面温度は管を管頂部から90度ずつ回転して測定した値の等価面積平均値の入口側と出口側の算術平均値とした。冷却水混合平均温度は混合室〔文献(9)を参照して設計〕内に挿入したクロメル・アルメルシース熱電対(シース径1.0mm、素線径0.1mm)によって測定した。熱起電力の測定および記録には直流標準電圧発生器および高感度ペンレコーダ(5 μ V/cmレンジ)を用いた。流量計は一定時間に検水量タンクにたまる冷却水を秤量することによって検定した。実験中の流量変動は $\pm 0.2\%$ 以内であった。

テスト管にはアルミニウム黄銅管(外径25.4mm、内径22.91mm)

とチタン管（外径25.4 mm、内径24.00）を選んだ。また実験条件は、実機のそれに近いように、 $q = Q / \pi D_i L = (1.5 \sim 3) \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 、 $T_{w \text{ out}} - T_{w \text{ in}} \doteq 0.6 \text{ }^\circ\text{C/m}$ 、 $T_{w \text{ in}} = 20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、管内流速 $u = 1 \sim 2 \text{ m/s}$ 、さらに R_F との対応を明らかにするために、文献（10）の方法（75°C、24時間加熱）に従って平均付着物量 m の測定も行った。

本測定において、未経験の事項はふく射加熱された管表面温度の測定技術の確定、すなわち管外表面温度測定用熱電対の取付け法の確定であった。生物皮膜汚れの測定の場合には、この熱電対の取付けは常温で行わなければならない¹¹⁾。

したがって、次の事項について新管を用いて予備テストを行い、温度指示値の再現性の確認を行った。

1) クロメル・アルメル熱電対素線径（0.05 mm および 0.1 mm）の選定

2) 熱電対埋込み溝（管の軸方向および周方向、深さ、幅、長さ）の検討

3) はく形熱電対の採用

4) 熱電対温接点の作製

5) 埋込み溝の充てん方法（銀ペースト、市販線ハンダ、鉛線）

結局、図8-3に熱電対埋込み状況および熱電対埋込み溝の断面を示すように、クロメル・アルメル熱電対素線径は0.1 mm、温接点は放電溶接により作製し、熱電対埋込み溝は管の周方向に深さ0.3 mm（チタン管）～0.4 mm（アルミニウム黄銅管）、幅0.5 mm、長さ30 mmとし、温接点が溝長さの中心に位置するように置き、その上から外径0.57 mmの鉛線を加圧充てんする。以上のような方法が取扱いや加工が容易で再現性の高い測定値が得られることがわかった。以下には主としてこの方法によって得られた結果を示す。

8.4 実験結果

図8-5は、KH発電所復水器の引抜管のテストにおける温度測定結果の一例である。冷却水には淡水を用い、管内流速1.94 m/s、冷却水の温度上昇1.12°Cに設定した。図にはアルミニウム黄銅テスト管（ $L = 1.80 \text{ m}$ 、 $D_i = 22.91 \text{ mm}$ 、 $\lambda_T = 100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ）の管壁温度の測定値 T_o 、同管を酸洗いした後に同じ熱電対で測定した値 T_{oo} および冷却水の温度測定値 T_w が示されている。測定値から算出される代表温度 $T_o = 37.78 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_{oo} = 31.37 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_w = 27.41 \text{ }^\circ\text{C}$ および伝熱量 $Q = 3.74 \text{ kW}$ を用いて、式（7）

より $R_w = 22 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ が得られる。

図 8-5 はアルミニウム黄銅管の新管を用いた実験より式 (5) を用いて管内対流熱伝達係数を算出したものである。 T_{oo} には測定値 (後に述べる補正を行わないもの) を用いた。図の実線および破線はそれぞれ次の Petukov の式 [式 (8)]¹²⁾ および Dittus-Boelter の式 [式 (9)]¹²⁾ から算出された α_w と u との関係を示す。

$$Nu = \frac{\alpha_w D_i}{\lambda_w} = \frac{(f/2) Re Pr}{1.07 + 12.7 \sqrt{f/2} (Pr_{2/3} - 1)} \quad (8)$$

$$f = 0.079 Re^{-1/4}$$

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \quad (9)$$

ここに $Re = u D_i \rho / \nu_w$ はレイノルズ数、 ρ は冷却水の密度、 ν_w は冷却水の動粘度、 Pr は冷却水のプラントル数。

実測値は前者の式 (8) に近い値となっている。

熱電対埋込み溝深さ Δ と温度測定値との関係を新管の実験値より検討する。図 8-6 の縦軸の T_m は測定値、 T_{ic} は Q_o 、 T_{wo} および式 (8) の α_w より算出された管内面温度である。横軸は管外表面から測った熱電対埋込み溝深さ Δ である。図 8-6 (a) (b) はそれぞれアルミニウム黄銅管およびチタン管についての結果である。図中の実線は管壁内温度分布の計算値である。データはかなりばらついてはいるが計算値に近い。

管壁温度の指示値に対応する見かけの熱電対位置を D^* 、熱電対の見かけの埋込み深さを Δ^* [$= (D_o - D^*) / 2$] とすると、式 (5) より次式が得られる。

$$2\Delta^* = D_o - D_i \exp \left[\frac{2\lambda_r}{D_i} \left\{ \frac{\pi D_i L (T_{oo} - T_{wo})}{Q_o} - \frac{1}{\alpha_w} \right\} \right] \quad (10)$$

ここに α_w には式 (8) を用いることにする。図 8-7 は Δ と Δ^* との関係を示す。図 8-7 (a) および (b) より、アルミニウム黄銅管の場合、 $\Delta = 0.4 \text{ mm}$ の溝に埋め込まれた熱電対の指示値より求めた Δ^* は

$$\Delta^* = \frac{D_o - D^*}{2} = (0.2 \pm 0.3) \text{ mm}$$

($\Delta = 0.4 \text{ mm}$ の場合)

(11・a)

チタン管の場合、 $\Delta = 0.3 \text{ mm}$ の溝に埋め込まれた熱電対の指示値より求め

た Δ^* は

$$\Delta^* = \frac{D_0 - D^*}{2} = (0.15 \pm 0.02) \text{ mm}$$

($\Delta = 0.4 \text{ mm}$ の場合)

(11・b)

の関係が得られる。汚れた管の測定値のみから汚れ係数を算出する場合には、式(2)の D_0 のかわりに D^* ($= D_0 - 2\Delta^*$) を用いることによって管外表面温度の測定値の補正を行えばよい。その際、上式で示された実測値のばらつきが R_F に及ぼす影響はアルミニウム黄銅管の場合 $\pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 程度、チタン管の場合 $\pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 程度であり、実用に十分な程度で R_F が測定されることになる。

図8-8は、平均付着物量 $m \doteq 7 \text{ mg/cm}^2$ の2本のアルミニウム黄銅管(A、B管という)と $m \doteq 20 \text{ mg/cm}^2$ のアルミニウム黄銅管(C管という)の汚れ係数測定結果を測定時の管内流速との関係で示す。A管の○印と●印は、同一管の外表面で対称位置に取付けた熱電対による測定値である。

B管の△印と▲印およびC管の□印と■印の対応も同様である。いずれの測定値にも式(11・a)による補正がなされている。汚れ係数は管内流速によって影響されないはずであるが、全体的に R_F のデータは $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 程度のばらつきがある。この誤差は外表面温度の測定誤差よりも2倍程度大きい。A、B管については○印と●印のデータあるいは△印と▲印のデータとの間の差は小さいが、C管の□印と■印のデータの間に約 $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ の差がある。これは測定誤差よりもはるかに大きい値であって、汚れの不均一によるものと考えられる。

図8-9は管内面平均付着物量 m と汚れ係数 R_F の測定値の関係を示す。図中の点線の範囲は鉄注入による微粒子汚れについての多奈川発電所のモデルコンデンサの実測値⁶⁾、破線の範囲は汚染海水による腐食生成物汚れについての堺港発電所の実測値⁶⁾を示す。本測定値はこれらの中間に位置し、本テスト管の汚れは上記の両者の汚れの複合によるものと考えられる。

8.5 結言

復水器引抜管の汚れ係数測定について従来の蒸気加熱方式を電気加熱方式に変えることにより、はるかに簡便でかつ実用的に十分な精度の測定が可能であることを実証した。

1) 管外表面温度の測定値の再現性を保障するために、熱電対の取付けを8.

3節の方法によることを推奨する。

2) 汚れた管と同一管の洗浄後とを測定すれば、式(6)あるいは式(7)によって汚れ係数を算出することができる。

3) 汚れた管の測定値のみから汚れ係数を算出する場合には、管内面の熱伝達係数には式(8)を用い、式(2)の D_o に式(11)から算出される D^* を用いれば良い。ただし、式(11)は個々の場合について検定する必要がある。

(4) 管外表面温度の測定誤差に起因する R_F の誤差は $\pm 0.3 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度(アルミニウム黄銅管)および $\pm 0.1 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度(チタン管)、総合的に R_F の誤差はアルミニウム黄銅管の場合 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度とみなされる。

なお、本報の方法は復水器冷却管に限らず一般の熱交換器の管内面汚れの測定にも応用できる。

第8章使用記号

- D_i : 管の内径 m
- D_o : 管の外径 m
- D^* : 熱電対の見かけの埋込位置 m
- G : 冷却水の質量流量 kg / s
- L : 管の被加熱長さ m
- Q : テスト管の伝熱量 W
- Q_o : 新管または洗浄後の管の伝熱量 W
- q : 管内面の熱流束 W / m²
- R_F : 汚れ係数 m² · K / W
- T_i : 管内面温度 °C
- $T_{i,c}$: 管内面温度の計算値 °C
- T_o : 管外面温度およびその面積平均値 °C
- $T_{o,o}$: 新管または洗浄後の管の外表面(平均)温度およびその面積平均値 °C
- T_m : テスト管の管壁温度の測定値 °C
- T_w : 冷却水温度 °C
- u : 冷却水平均流速
- α_w : 管内面の対流熱伝達係数 W / (m² · K)
- Δ : 熱電対埋込み溝深さ m
- Δ^* : 熱電対の見かけの埋込み深さ m
- δ_F : テスト管内面に付着した汚れ層の厚さ m
- λ_F : テスト管内面に付着した汚れ層の熱伝導率 W / (m · K)
- λ_T : 管の熱伝導率 W / (m · K)
- λ_w : 冷却水の熱伝導率 W / (m · K)

第8章文献

- 1) 永田公二、小木曾昭夫、佐藤史郎：火力原子力発電、32、577 (1981)
- 2) 例えば、Heat Exchange Institute, Standards for Steam Surface Condensers. 7th Ed.、1987
- 3) Y. Mussalli, R. Bell, A. Impagliajjo: EPRI, CS 3209、1983
- 4) K. Eimer: 私信
- 5) 生島保一、田原博史、山下定繁、佐藤史郎、野世溪精、堀田泰志：火力原子力発電、37、651 (1986)
- 6) 佐藤史郎、野世溪精：住友軽金属技報、11 NO. 4、241 (1970)
- 7) S. Sato, T. Nosetani, Y. Hotta, Y. Ikushima, S. Yamashita: ASME, HTD-50、17、(1985)
- 8) D. Anson, J. Corliss, B. Vigon, R. Hillman: EPRI, CS-4339、1985
- 9) 藤井哲、小山照男、清水洋一：機械学会論文集B編、53、560 (1987)
- 10) 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会：復水器引抜管汚れ測定方法、1988
- 11) 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会：DENKI KAGAKU、56、829 (1988)
- 12) 日本機械学会編：伝熱工学資料 (改訂4)、1986

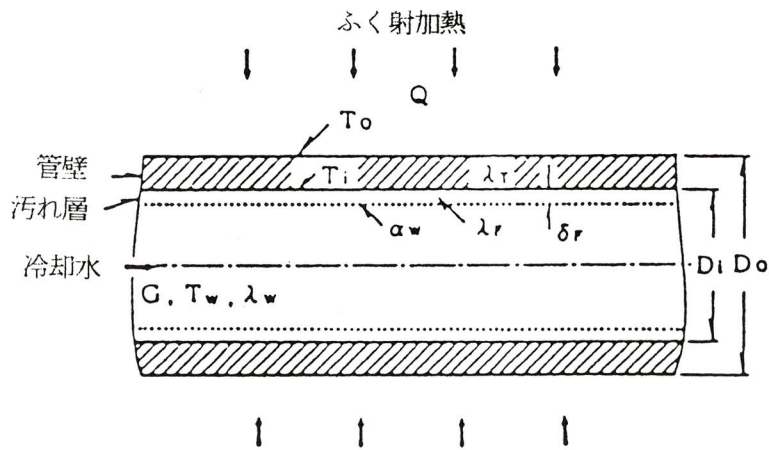


図 8 - 1 電気加熱方式による管内面汚れ係数測定の原理を示す物理モデル

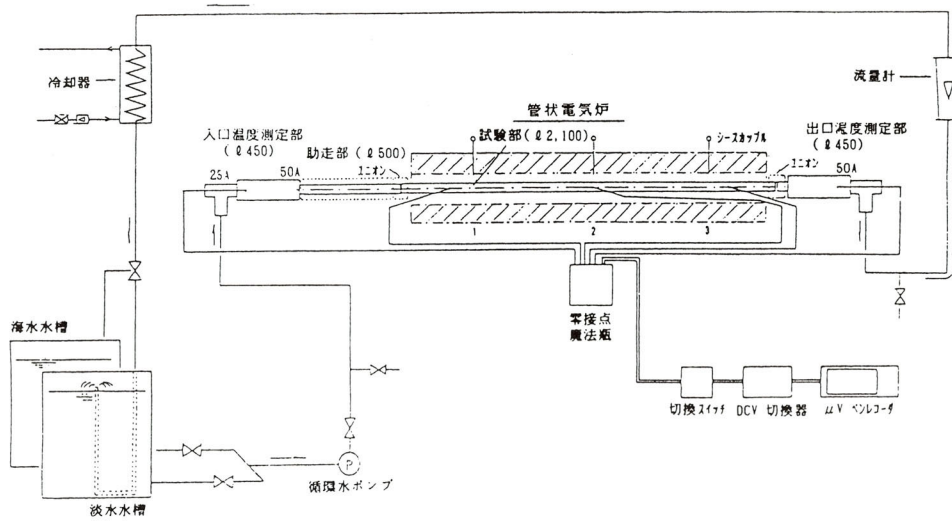


図 8 - 2 電気加熱方式による管内面汚れ係数測定装置

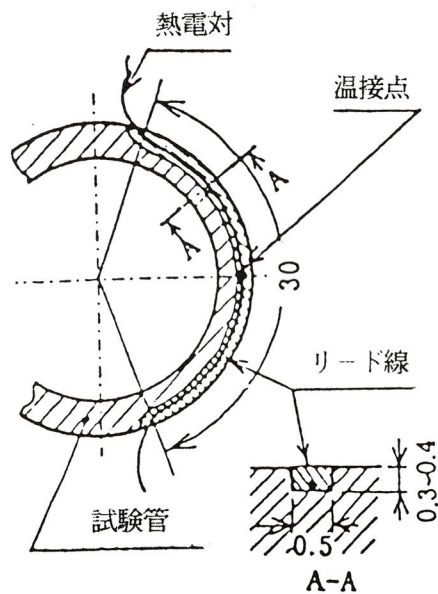


図 8 - 3 熱電対埋込み状況および熱電対埋込み溝の断面

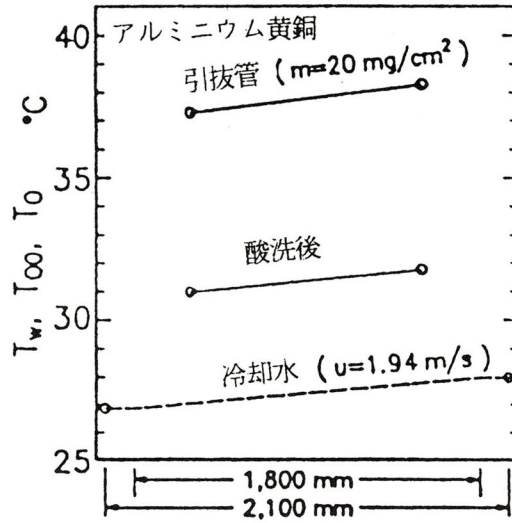


図 8 - 4 実機引抜管の温度の実測例

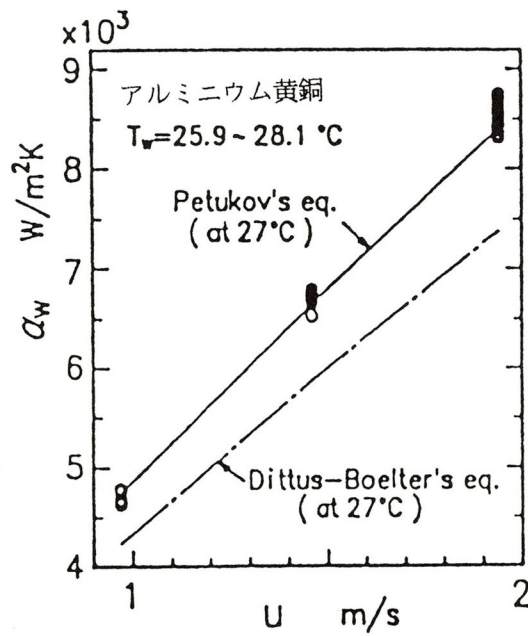


図 8 - 5 新管の管内対流熱伝達係数

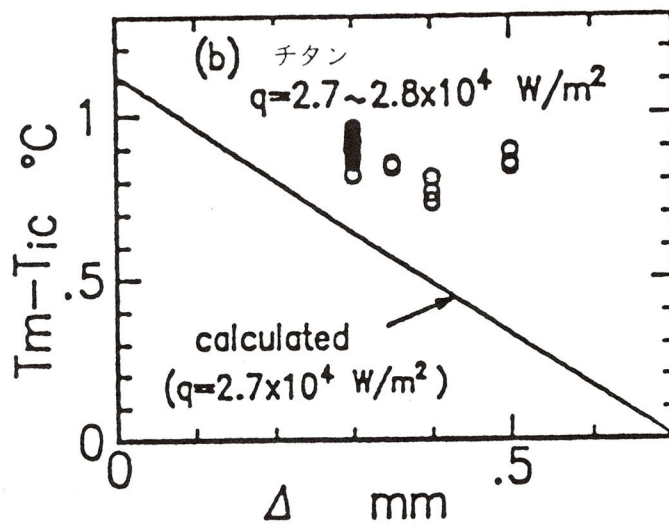
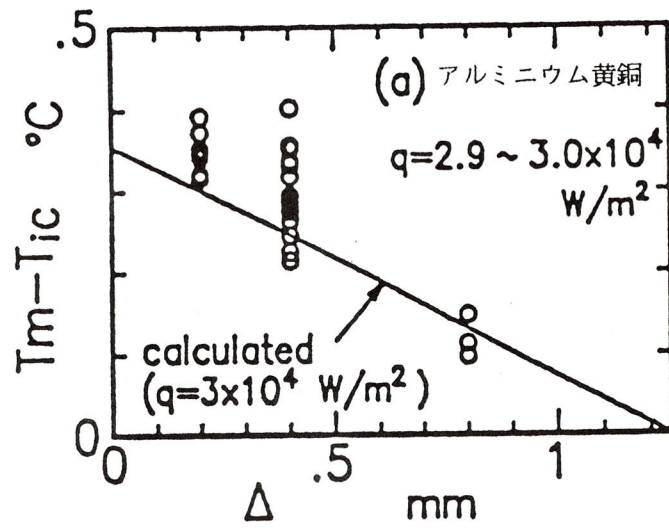


図 8 - 6 新管についての管壁温度の測定値 T_m と熱電対埋込み溝深さ Δ との関係

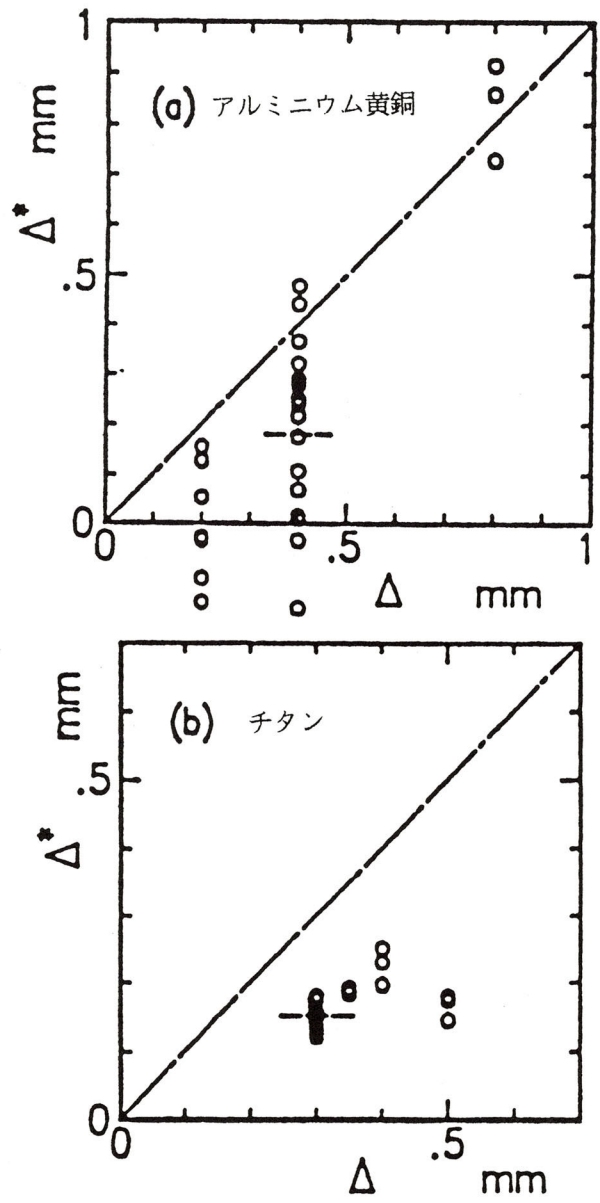


図 8 - 7 新管についての熱電対埋込み溝深さ Δ と熱電対の見かけの埋込み深さ Δ^* との関係

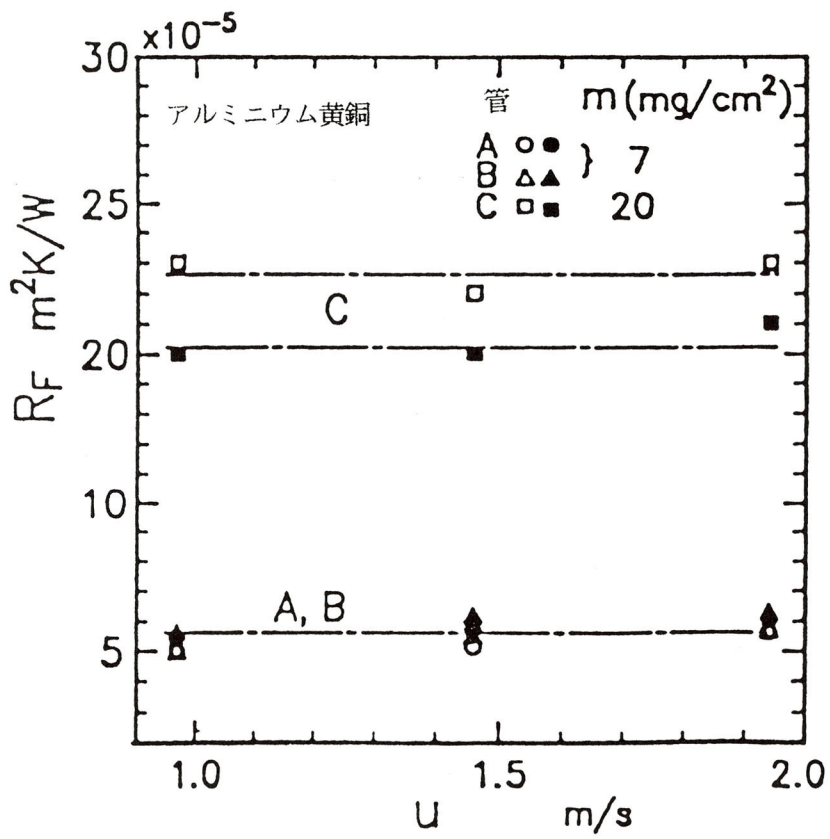


図 8 - 8 実機引抜管の汚れ係数 R_F の測定例

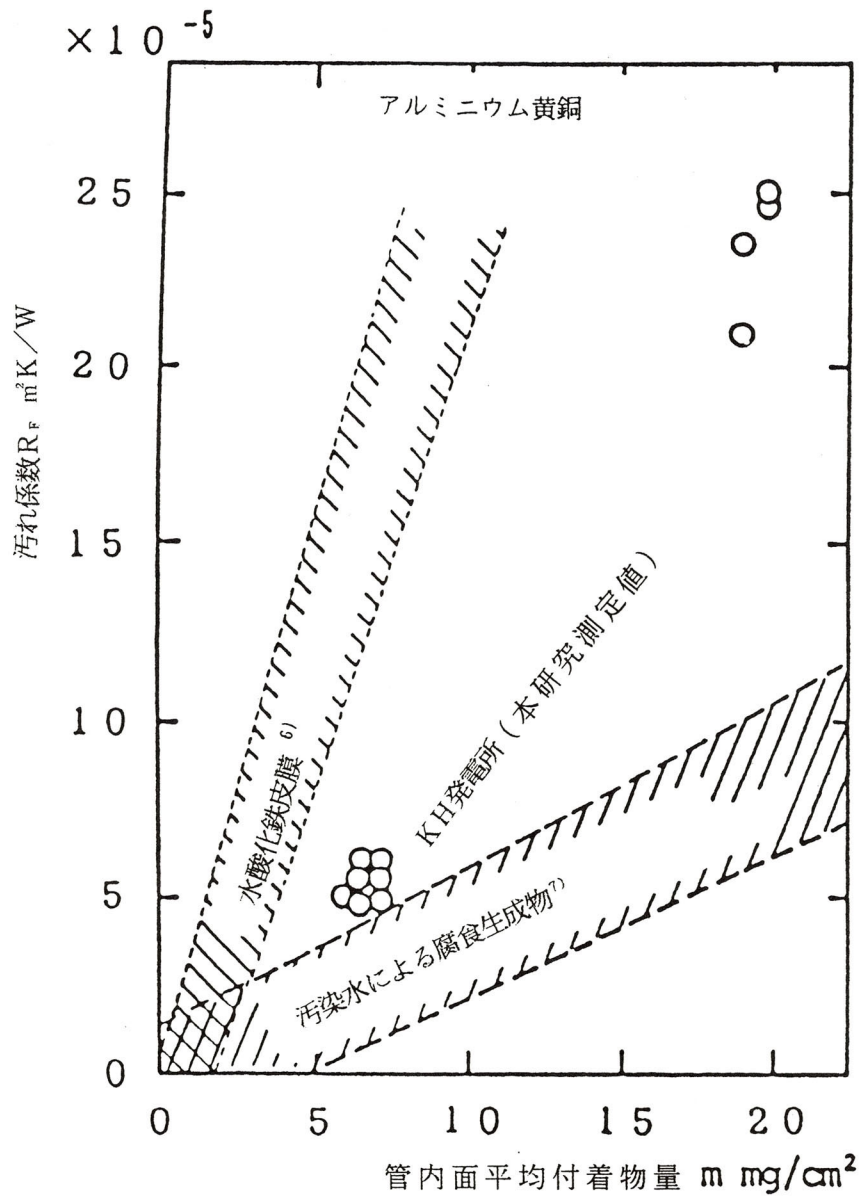


図 8-9 実機引抜管の汚れ係 R_F と管内面平均付着物量 m との関係

第9章 生物皮膜の構造と特性

9.1 緒言

第8章で述べたように、復水器の性能低下の主原因は復水器管の内面の汚れによるものとされている。

復水器管の内面汚れは、(1) 生物皮膜、(2) 管材の腐食生成物および(3) 防食のための鉄イオン注入により形成された酸化鉄皮膜等微粒子付着物、によるものに大別される¹⁾。実機での汚れは、これらの複合によるものである¹⁾が、これら3つの汚れを同じ付着物量で比較すると、図9-1に示すように生物皮膜が他の二つに比べて極端に大きな熱抵抗を示す。

生物皮膜は第2章に記したように、銅合金管よりもチタン管のほうが生長速度が大きく、後者について、汚れ係数が1週間に $9.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C} / \text{kcal}$ の割合で増加した例³⁾がある。そして冷却水流量が95日間で30%減少した例⁴⁾もある。また生物皮膜により真空度が200時間で30mmHg低下した例⁵⁾がある。

このように生物皮膜は復水器の性能管理上非常に問題となるが、海水通水下で生成する生物皮膜の構造と特性についての知見はほとんど見られないのが現状である。

そこでモデルコンデンサに海水を通水して生物皮膜の構造と特性について調査した。

9.2 試験方法

9.2.1 試験条件

1) 試験I

第2章の通り。

2) 試験II

外径25.4mm、肉厚1.245mmのアルミニウム黄銅管(アルブラック)、内面エポキシ塗装アルブラック(APF)管、外径25.4mm、肉厚0.7mmのチタン管、外径25.4mm、肉厚0.5mmの内面研磨(中心線平均粗度0.05、最大高さ2.5 μm)チタン管に瀬戸内海(多奈川)の清浄海水を1.83、3.64、4.57 m^3/h で13カ月間通水し、途中2回生物皮膜を採取した。

3) 試験III

外径25.4mm、肉厚1.245mmのアルミニウム黄銅管(エバーブラ

ス)、10%キュプロニッケル管(CNTFI)、外径25.4mm、肉厚0.7mmのチタン管に瀬戸内海(相生)の汚濁海水(懸濁物質が平均7mg/lと清浄海水の2倍以上)を0.3, 0.5, 0.75, 2.0m/sで6月6日~7月18日、7月18日~9月3日、9月3日~10月15日の3回新管に通水した。

4) 試験IV

外径25.4mm、肉厚1.245mmのアルミニウム黄銅管(アルブラック)、10%キュプロニッケル管(CNTFI)、内面塗装アルブラック(APF)管、外径25.4mm、肉厚0.5mmのチタン管に瀬戸内海の清浄海水を50l/minで2月24日から12カ月間通水した。

5) 試験V

ベークライト板に銅箔を貼付後、炭素粉末を焼付け、10cm巾の水路の側面に設置し、瀬戸内海の清浄海水を0.2m/sで12月24日から4カ月間及び5カ月間通水した。SUS316を水路中央で4月26日から1カ月間通水した。

9.2.2 試験装置

第2章に記したモデルコンデンサに類似の装置を設置した。

9.2.3 分析方法

1) 摩擦係数

1.0mまたは2.14mの管の前後の圧力差をマンメータ水柱差で測定後算出する。

2) 生物皮膜観察

a. EPMA

0.2μmミリポアろ過海水で洗浄し、可逆的付着細菌除去後、固定、純水洗浄、アセトン脱水、乾燥(試験III)またはエタノール脱水、酢酸アミル液に移し、臨界点乾燥(試験IV、V)後、金蒸着して観察する。

b. DAPI染色法

0.2μmミリポアろ過海水で洗浄後、2%グルタルアルデヒド固定、純水洗浄、DAPI染色、落射顕微鏡観察する。

c. DAPI-PI二重染色法

取上後直ちに0.2μmミリポアろ過海水で洗浄し、1mg/ml DAPI、0.5mg/ml PIを等量混合染液に遮光下常温10分間浸漬後、U励起400倍観察、青色に染まった菌体を生菌、赤色に染まった菌体を死菌とした。

3) 生物皮膜採取

26mmφ中硬質ボール3コ(但、試験IVではナイロンブラシ1コ)通過させて採取する。

4) 分析

a. 湿体積

4時間静置後の体積を読み取る（但、試験Ⅱでは17時間、試験Ⅲでは3時間または6時間）。

b. 厚さ

湿体積より算出する。

c. 乾燥重量

105℃恒量まで（試験Ⅳのみ75℃、24時間）乾燥後の重量から算出する。

d. みかけ密度

次式で算出する。

みかけ密度 = 乾燥重量 / 湿体積

e. I. L. (灼熱減量)

105℃乾燥後、600℃または900℃加熱時の減量から算出する。

f. 蛋白質

105℃乾燥後、1N NaOHを加え沸騰湯浴5分、ろ液にNaOH、Na₂CO₃を加え10分間室温放置、フェノール試薬を加え30分間静置、750nmで比色する。

g. 多糖類

105℃乾燥後、72% H₂SO₄を加えて2時間放置、1NH₂SO₄として100℃、15時間放置、中和、4%水酸化ホウ素ナトリウム添加1時間放置、1NHClで微酸性とし、ろ過、濃縮乾固、無水酢酸、ビリジン添加、濃縮乾固、ジクロロメタンを添加、ガスクロ分析する。

h. 顕微鏡観察

位相差100、200、400倍観察する。

i. 細菌数

滅菌ろ過海水で1~10⁵倍に希釈し、マリンアガーおよびORI寒天培地で20℃、20日間培養後計数する。

j. 粒径分布

蒸留水に懸濁させ、超音波分散後、CILAS-715（レーザー光回析法）にて測定する。

9.3 試験結果

9.3.1 生物皮膜の構造

生物皮膜の成長は誘導期、対数増殖期、平衡期と推移し、平衡期の生物皮膜の厚さが厚すぎる場合にはほぼ全部が脱落することもみられている⁶⁾。

1カ年通水して平衡期にある生物皮膜の通水停止ブロー直後の外観は次の通りである。

A P F管は塗膜の見えるところもある。緑色を帯びた黄褐色の生物皮膜が円周方向に山脈状および点状に盛り上がり付着している。指でこするととれる。平均付着厚さは0.3 mmで、3カ月後よりは厚くなっている。

チタン管には一番多量に付着している。茶色の生物皮膜が全体を覆って付着しており、さらにその上に緑色を帯びた黄褐色の生物皮膜がほぼ全面に付着し、さらに円周方向に山脈状および点状に盛り上がり付着している。1 mm位の粒状付着物もみられる。指でこするととれる。平均付着厚さは0.6 mmで3カ月後の3倍の厚さになっており、A P F管の2倍である。

アルミニウム黄銅管には生物皮膜は少い。極薄い黄褐色の生物皮膜の上に、やや緑色を帯びた黄褐色付着物がうすく付着し、その上に線状に黒味を帯びた付着物が付着しているが、表面は平滑である。やや緑色を帯びた黄褐色付着物の一部が1 cm位迄の長さで極細く線状に剥離しているところがある。指でこすってもほとんどついてこない。平均厚さは0.5 mmで3カ月後の5倍になっており、見た目には少ないと思われたが、平均厚さではチタン管に近くなる。

キュプロニッケル管には緑色を帯びた生物皮膜が筋状に付着しているが、量は少ない。指でこすると指についてくる。平均厚さは0.6 mmで、3カ月後の6倍になっており、見た目には少ないと思われたが平均厚さではチタン管と同じである。

乾燥後は指でさわると、僅かに凹凸が感じられる程度に表面が平滑化している。これは後述の主成分である水が蒸発してしまったためである。凸部であったところは濃い色を呈している。指でこすっても剥離しない。

電顕でみると、写真9-1に示すように、割合に平滑な平板に見えるが、良く見ると糸状微生物が存在しており、表面には20 μ m以下の角ばった粘土鉱物も存在し、5 μ m程度の孔が多数あいている。この表面を拡大すると、写真9-2に示すように、多数の穴があいており、穴でないところには多数の糸状微生物が存在していることが良く分る。

取外し直後に山脈状に盛り上がりだと思われる箇所をさらに拡大すると、写真9-3に示すように、細胞外分泌物に包まれた桿菌が沢山認められる。

電顕試料調整のための凍結乾燥時にできたと思われる割れ目があり、割れ目の断面をみると、写真9-4に示すように、左上部には粘液状のものがあり、これは細胞外分泌物で、その中に桿菌などが存在するように見える。その下方の断面を斜に見ると隙間の多い立体構造で、1 μ m以下の太さの糸状微生物が多数みられ、これらの糸状微生物が生物皮膜のなかを縦横に走っているように見える。そ

れらに粘土鉱物等の粒子が多数付着して生物皮膜を構築しているが、3カ月通水管に比べて裸の細菌は減少し、細胞外分泌物で包みこまれて塊状となっている。

生物皮膜の内部をさらにのぞくことができる場所として試料片の端っこがある。そこでは生物皮膜の主体がめくれており、金属面に残留している生物皮膜の表面、即ちより古くに生成した部分を写真9-5に示す。写真9-4と違って真上から見ているため、糸状微生物が付着した立体構造と隙間の存在が良く分かる。写真9-5の方がより古くに生成した部分を見ていることになるが、裸の細菌はほとんど見られず、それらは細胞分泌物で包まれて塊状となり、糸状微生物の露出部も少なくなり、それだけ隙間を少なくしている、即ち生物皮膜を緻密化している。他方2 μ m以上の角ばった粒子も多数見られるが、これらの粒子はE P M A分析によって珪素とアルミニウムが多量に含まれていることから粘土鉱物と考えられる⁷⁾。

9. 3. 2 生物皮膜の性状

9. 3. 1に述べた生物皮膜の分析結果をまとめて表9-1に示す。

9. 3. 2. 1 生物皮膜の組成

分析結果より推算した1年間通水後の生物皮膜の組成を図9-2に示す。生物皮膜の主成分は水で、腐食生成物の含まれないA P F管とチタン管の生物皮膜では92%を占めている。これらの水は生物皮膜の隙間を充填しているものである。灼熱減量を有機物とすると2%となり、残りの6%は無機物で、無機物の主体は約2%のシリカと約1%のアルミナであり、これらは粘土鉱物の主成分である。有機物としては炭素が0.5%、酸素が0.6%、水素が0.2%、窒素が0.1%である。蛋白質としては0.14%、細胞外分泌物の主成分である多糖類は0.07%である。炭素/窒素の比は5.7を示す。細胞では5程度とされており、それより大きいのは多糖類が主成分である細胞外分泌物の存在によるものである。

細菌の水分は80%、炭素は45~55%⁸⁾という数値を適用すると、細菌は約5%ということになり、隙間を占める水分は92%-5%=87%となる。

9. 3. 2. 2 みかけ密度

9. 3. 1で述べた生物皮膜のみかけ密度は0.08~0.09である。

9. 3. 2. 3 汚れ係数および R_F/D (汚れ係数/乾燥重量)

9. 3. 1で述べた生物皮膜の汚れ係数は $31\sim 37 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ\text{C} / \text{kcal}$ と非常に大きい熱抵抗を示している。

9. 3. 2. 4 熱伝導率

9. 3. 1で述べた生物皮膜の熱伝導率は $1.0\sim 1.9 \text{ kcal} / \text{m h}^\circ\text{C}$ である。

9. 3. 2. 5 摩擦係数

9. 3. 1で述べた生物皮膜による摩擦係数はチタン管が最も大きく 1.8×10^{-3} 、次いでAPF管、アルミニウム黄銅管と続き、最も小さいキュプロニッケル管で 1.5×10^{-3} である。

9. 3. 2. 6 細菌

(1) 培養法による細菌

試験Ⅱにおける管内面表面の生物皮膜中の細菌数を培養によって求めた結果を表9-2に示す。平衡期に達しているとみなされたチタン管のⅢ期における流速 1 m/s （レイノルズ数は 2.4×10^4 ）の管内表面には 2.2×10^4 個/ mm^2 存在している。

細菌の同定結果を表9-3に示す。グラム陰性菌が7種類、グラム陽性菌が5種類同定されたが、同定不能の菌も多い。平衡期に達している高水温期のチタンとAPFの流速 3 m/s （レイノルズ数は 7.2×10^4 および 6.8×10^4 ）、低→高水温期のチタンの流速 1 m/s とその他との間には差異があるとは言えない。

(2) DAPI染色法による細菌数

通水時間が夏季の約40日である試験ⅢにおけるDAPI染色法による細菌数を表9-2に示す。密度の大きい部分は細菌が重なって存在しており、正確に計数することはできなかつたので、密度の小さい部分で計数したが、それでも $1.3 \sim 3.6 \times 10^5$ 個/ mm^2 を示し、培養法による計数結果よりも約10倍多かつた。試験Ⅲでは平衡期に達していたかどうかは計測していなかつたが、試験Ⅱの結果から類推すると流速 2 m/s では平衡期に近づいていると考えられる。

(3) 生存率

DAPIでは総菌数が計測されるが、生死の別は不明である。

それで二重染色法によって生存率をみることにした。試験Ⅴは管ではなく、流速 0.2 m/s のモデル水路中の浸漬板での結果であるが、表9-2に示すように、4～5カ月間で53～71%の生存率を示している。

9. 3. 2. 7 生物皮膜の粒径分布

試験Ⅲにおける生物皮膜の構成粒子を図9-3に示す。粒径は $1 \sim 192 \mu\text{m}$ の範囲にあり、その重量分布はほぼ正規分布を示し $8 \sim 12 \mu\text{m}$ のものが最も多い。

個数では、 $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が最も多く、これらは細菌である。粒径の増加につれて個数は激減し、数 μm の粒子は $1 \mu\text{m}$ の粒子の $1/10$ に減少し、これらは顕微鏡観察により粘土鉱物とみなされる。

$50 \mu\text{m}$ の粒子は $1 \mu\text{m}$ の粒子の $1/10^4$ に減少するが、これらは顕微鏡観察

により原生動物とみなされる。

9. 3. 2. 8 生物皮膜の凝集性

試験Ⅲにおいて採取した生物皮膜を、超音波で分散を数回繰り返して、平均粒径が飽和した後、粒径分布測定を一定時間ごとに繰り返して行い、再凝集して粒子が大きくなっていく過程を追った。結果を図9-4に示す。図から分散された平均粒径数 μm の生物皮膜構成粒子はすぐに凝集し、約10分後には平均粒径15~20 μm の大きい粒子となり、一次凝集がほぼ飽和すると言える。しかしSB洗浄した生物皮膜については分散させた粒子はあまり大きくは再凝集せず、底質の粒子とほぼ同様な傾向を示している。これはSB洗浄によって、生物皮膜が押し潰され、細胞外分泌物が除去されたためにこのような傾向を示したものと考えられる。スターラONとOFFの条件下では図9-5に示すように、粒子が凝集して大きくなる傾向が異なり、スターラONの条件の方が凝集が早い。これは槽内における粒子間衝突回数の影響であり、スターラONの方が回数が多いためであると考えられる。

図9-6は12 μm 以上の粒子が時間とともにどの程度変化したかを示したものである。分散させた粒子が再凝集して大きくなる傾向は、基本的に図9-3と変わらないが、粒径の変化傾向は明確となる。

生物皮膜を分散させた後、10日間以上放置して生物顕微鏡観察した結果、5 μm 以下の粒子も存在するが、大部分は一次凝集・二次凝集・三次凝集を起しており、一次凝集では20 μm 程度まで成長し、二次凝集では数十 μm 以上に達し、さらに三次凝集によってたてにつらなり、巾が50 μm 程度、長さが200 μm 程度迄大きくなっている。

9. 4 考察

海水の通水で生成する生物皮膜について報告されたものは僅かにみられるだけである^{9)・10)}が、それとも比較しながら考察する。

9. 4. 1 生物皮膜の厚さ

誘導期にある生物皮膜の厚さはうすいが、対数増殖期では厚くなり、平衡期では2m/sの流速下では0.3~0.6mmの厚さである。

9. 4. 2 生物皮膜の構造

生物皮膜の構造を凍結乾燥後電顕観察すると、乾燥によって水分が蒸発してペシャンコになったものをみたことになるが、それでも相当の隙間がみられ、試験結果から推算すると水が92%を占めている。生物皮膜は糸状微生物を主体としており、これらは藍藻や放線菌の場合もある⁷⁾が、1 μm 以下の太さの場合は細

菌と推定される。この糸状細菌は培養中にバラバラになって消失してしまうため、純粋なものを得ることができず、未だに不明種である。試験Ⅲの約40日間の通水における生物皮膜の水分95%に対し、1年間通水で92%とやや少なくなったのは、電顕観察やみかけ密度にも現れているように、通水期間が長くなり生物皮膜が緻密化したことによるものと推察される。

9.4.3 生物皮膜のみかけ密度

生物皮膜のみかけ密度を既報のものとおわせてプロットすると図9-7が得られる。1年間通水で湿体積、乾燥重量とも増加すると、みかけ密度が大きくなることが分かる。

9.4.4 生物皮膜の熱伝導率

付着物の汚れ係数 (R_F) は付着物の厚さと熱伝導率が分かれば算出できる。厚さは湿体積の測定で算出できるので、熱伝導率さえ確定できれば、湿体積の測定から汚れ係数を推定できることになる。

生物皮膜の熱伝導率は $0.5 \sim 0.6 \text{ kcal} / \text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ で水とほぼ同じとされているが、キュプロニッケル管を除いて1年間通水管で $1.0 \sim 1.6 \text{ kcal} / \text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と2倍の数値であった。今回の生物皮膜には粘土鉱物を含むことが寄与していると考えられるが、今後さらに海水通水下でのデータを蓄積して、より確かな数値を確立していきたい。

9.5 結言

1) 生物皮膜は1年間通水後には表面は平板状を呈し、あたかも内部構造を隠すために蓋をしたようでもある。拡大して観察すると、その表面には多数の穴が存在し、その穴が生物皮膜内への酸素と栄養の拡散を担っていることが分る。

2) 生物皮膜には凍結乾燥時に生じたと思われる割れ目や端っこでの主体部のめくれがある。それを通して内部を見ると、生物皮膜は1年間通水後も糸状微生物を骨格として、それに粒子が付着して立体構造を構築しているが、内部の隙間は長時間通水によってやや少なくなっている。それには桿菌が分泌した細胞外分泌物によって桿菌群を包みこんで塊状に成長していることが寄与している。

粒子としては、約 $1 \mu\text{m}$ の細菌が $1.0 \times 10^5 / \text{mm}^2$ 以上と最も多く、数 μm の粘土鉱物は細菌の約 $1 / 10$ である。数十 μm の原生動物は細菌の約 $1 / 10^4$ と粒径の増加につれて激減する。

隙間に充填している水が生物皮膜の主成分である。

生物皮膜は鉄筋コンクリートのビル（ただし床の抜けた）にたとえることができ、柱の鉄筋は糸状微生物、コンクリートは粘土粒子および桿菌とその細胞外分泌物に相当する。そしてビルの空間に相当するところには水が充満している。

- 3) 生物皮膜の厚さは1年間通水後0.3～0.6mmであり、生物皮膜の熱伝導率は1～1.6 kcal/m°Cと算出される。
- 4) 生物皮膜を超音波分散させても、再び凝集する能力が強い。これは細胞外分泌物の凝集能力によるものと考えられる。

第9章文献

- 1) 川辺允志：復水器工学ハンドブック、248、愛智出版、1994
- 2) 川辺允志：火力原子力発電、41、703、1990
- 3) 川口要、柏田潤、恩田勝弘、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、31、747、1980
- 4) 川辺允志、永田公二、勝山一郎：腐食と対策事例集、124、海文堂、1985
- 5) 山中正直：火力発電、5、485、1954
- 6) 川辺允志：生物の増殖による管内面の汚れ、セミナー“コストミニマムをめざす熱交換器技術”、45、化工関西、1987
- 7) 川辺允志、黒田康夫、木村泰二、西島直道、磯部剛、小谷田一男：関西電力総研資料85-026、031、033、1985
- 8) 大黒勇：細菌学、建帛社、1967
- 9) 三浦昭夫、恩田勝弘、宮島雄一郎、水野勤、角谷直樹：チタン管復水器の汚れ特性と自動洗浄システムの研究、中部電力研究資料No. 74
- 10) 伏見富和、恩田勝弘：流水下でのスライム付着状況と伝熱抵抗、セミナー海生生物汚損におけるスライムの役割とその実態予稿集、63、海生懇、1987
- 11) W. C. Characklis: Biofilm, 265、John Wiley & Sons, 1990

表9-1 試験結果一覧表

通水時間	1年(2月~2月)			
材 質	アルミニウム黄銅	キュプロニッケル	APF	チタン
付着厚(mm)	0.5	0.6	0.3	0.6
みかけ密度(g/cc)	0.08	0.09	0.08	0.09
汚れ係数 10^{-5} *	34	32	31	37
R_f/D	7.5	6.4	8.8	6.9
熱伝導率**	1.5	1.9	1.0	1.6
摩擦係数 10^{-3}	16.2	14.8	16.6	18.2
Si (%)	9.3	13.6	10.7	15.4
Al (%)	6.4	4.7	4.2	8.6
Fe (%)	7.7	14.8	6.5	6.3
Cu (%)	2.3	3.4	0.4	0.2
Zn (%)	4.9	0.2	0.5	0.2
試料	混合			
C (%)	5.1			
H (%)	2.4			
N (%)	0.9			
C/N	5.7			
蛋白質 (%)	1.7			
多糖類 (%)	0.86			
灼熱減量 (%)	25.8			

* $mh^\circ/Kcal$ ** $Kcal/mh^\circ C$
%は乾基準

表9-2 細菌数 個体/mm²

培養法(試験II)

基 盤	チ タ ン			APF	アルブラック
流速 (m/s)	1	2*	3	2*	2*
高水温期	2.2×10^4 *	5.1×10^4	1.0×10^4	4.4×10^4	2.7×10^4
低→高水温期	2.2×10^4	0.5×10^4	1.7×10^4	0.6×10^4	2.9×10^4

*生物皮膜相当量脱離後

DAPI染色法(試験III) 密度の小さい部分 $\times 10^5$

基 盤	チ タ ン				エバープラス		10% Cu-Ni	
流速 (m/s)	0.3	0.5	0.75	2.0	0.3	2.0	0.3	2.0
6/6~7/18	3.6	2.7	3.0	3.0				
7/18~9/3	2.3	2.9	2.5	3.0				
9/3~10/15	2.5	2.7	2.4	3.2	2.9	3.4	1.3	3.3

DAPI-PI二重染色法(試験V) 密度の小さい部分 0.2m/s,

		生菌数	死菌数	総数	生存率(%)
炭素粉末板	4ヵ月	2.5×10^5	2.2×10^5	4.7×10^5	53
	5ヵ月	3.4×10^5	1.4×10^5	4.8×10^5	71
SUS 316	1ヵ月	1.1×10^5	8.8×10^4	2.0×10^5	55

表 9 - 3 培養による出現細菌 試験Ⅱ

属名	グラム染色 -or+	形態 桿 or 球	Ti						APF		BsTF ₂	
			1m/s		2m/s		3m/s		2m/s		2m/s	
			I*	Ⅲ	I*	Ⅲ*	I	Ⅲ	I*	Ⅲ*	I*	Ⅲ*
<i>Acinetobacter</i>	-	非常に小さい桿	37	50 26	28	47 15	43	16	-	44 13	22	52 27
<i>Moraxella</i>	-	非常に小さい桿	4		13		1		-			
<i>Alcaligenes</i>	-	桿	7		37		7		-			
<i>Cytophaga</i>	-	桿	-		<1		<1		1			
<i>Vibrio</i>	-	桿	7		-		-		-			
<i>Aeromonas</i>	-	桿	4		-		-		-			
<i>Enterobacteriaceae</i>	-	桿	13		<1		-		1			
<i>Staphylococcus</i>	+	球	-	-	-	8	28	56	-	10	-	
<i>Streptococcus</i>	+	球	-	-	-	-		<1	-	-	-	
<i>Micrococcus</i>	+	球	-	-	-	-		30	-	3	-	
<i>Bacillus</i>	+	桿	-	-	-	-	-	4	-	-	-	
<i>Corynebacterium</i>	+	桿	-	-	-	23	-	-	-	3	-	
その他 (不明 不確定)			29	-	21	-	19	-	0	-	28	-

I : 高水温期, Ⅲ : 低→高水温期, 低→高水温期は上位 2 位までを示す。* : スライム脱落管

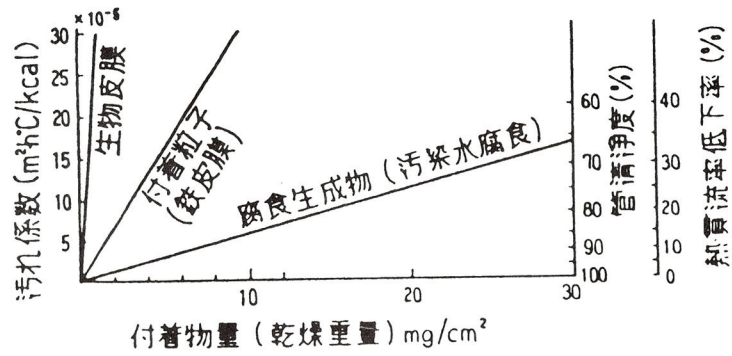
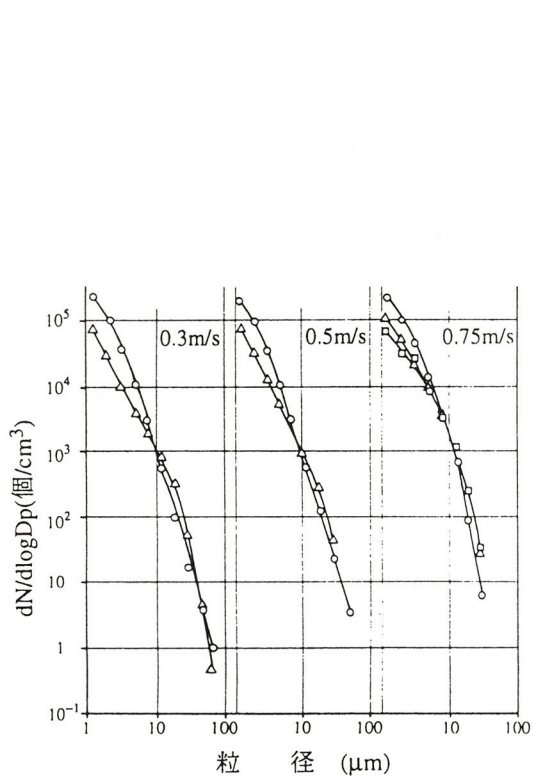


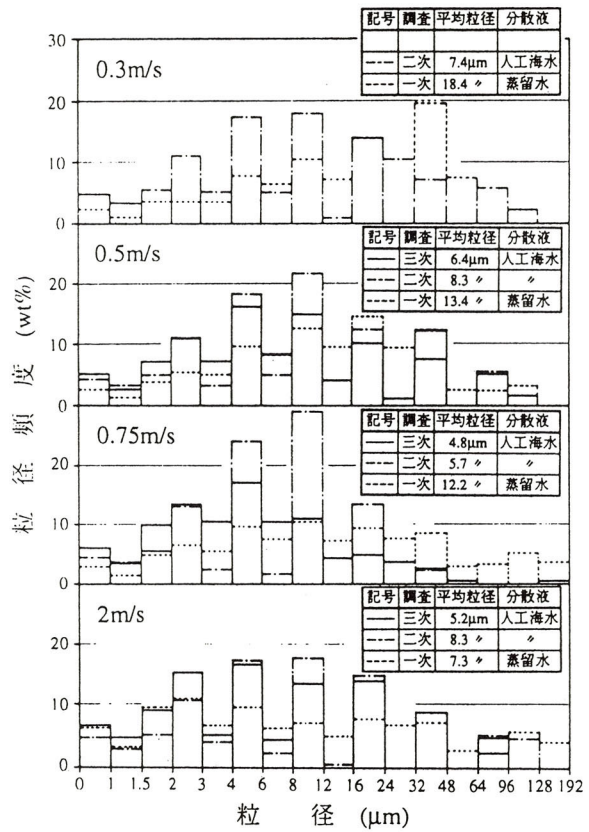
図 9 - 1 汚れの種類による汚れ係数の相違



図9-2 生物皮膜の組成 (重量%)

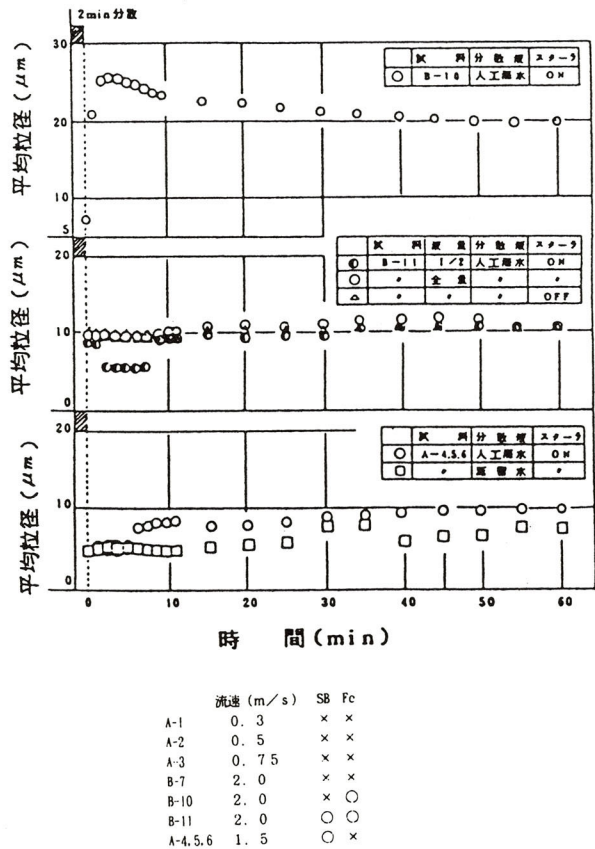
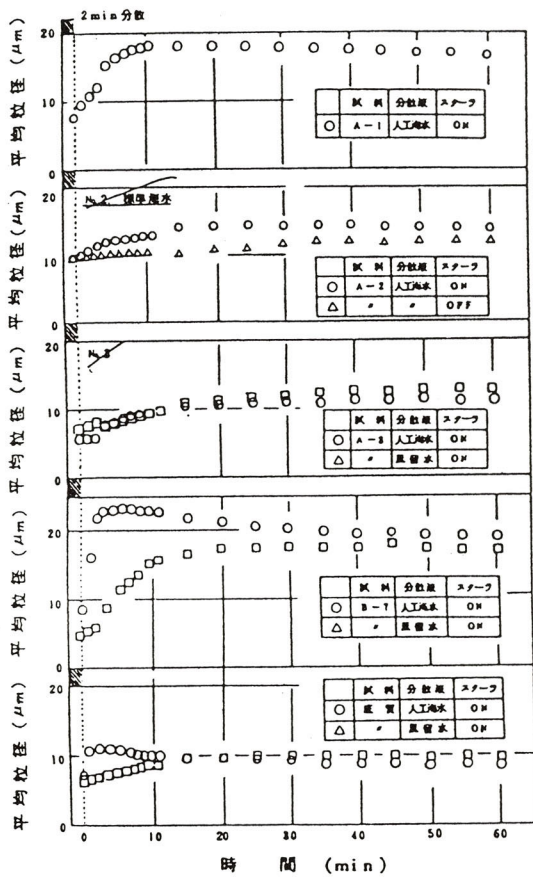


○0分後 △20分後 □40分後
試験Ⅲ 7/18~9/3 チタン粒径と個数頻度



粒径別頻度 (スターラ ON)
一次 6/6~7/18 二次 7/18~9/3
三次 9/3~10/15

図9-3 生物皮膜構成粒子



流速 (m/s)	SB	Fc
A-1 0.3	x	x
A-2 0.5	x	x
A-3 0.75	x	x
B-7 2.0	x	x
B-10 2.0	x	○
B-11 2.0	○	○
A-4.5.6 1.5	○	x

図9-4 超音波分散した粒子径の変化

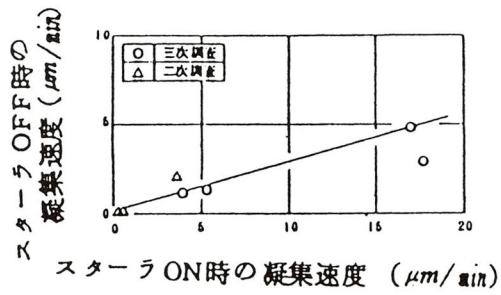


図9-5 スターラON, OFF時のスライム凝集速度

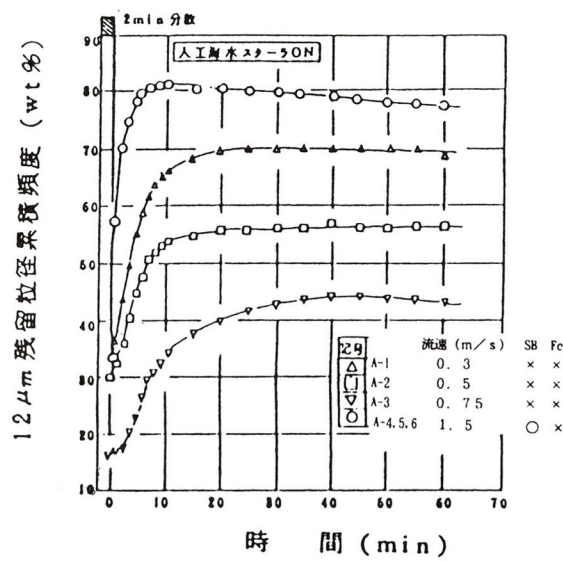


図9-6 12 μm 残留粒径累積頻度

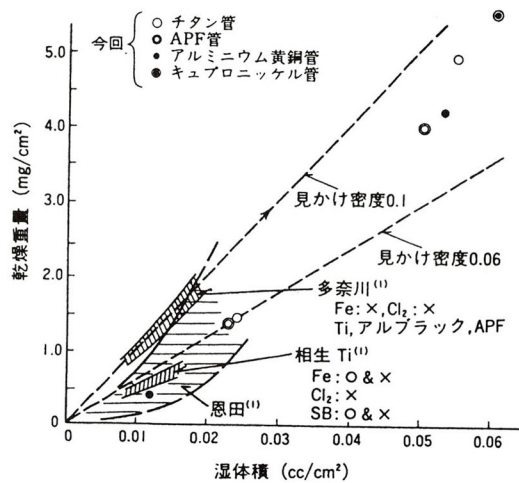


図9-7 生物皮膜のみかけ密度



アルミニウム黄銅

100 μ m

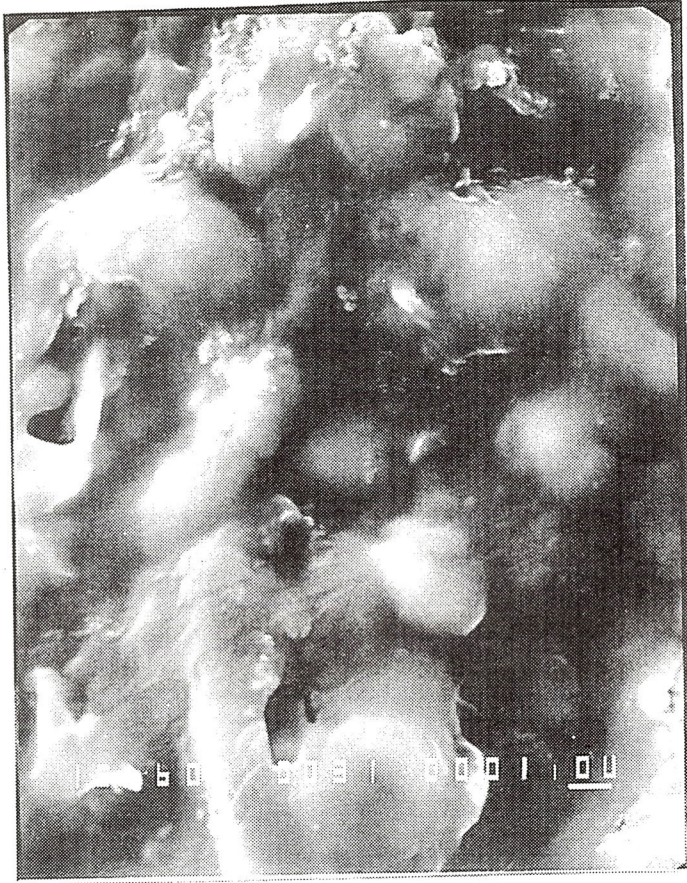
写真9-1 1年間通水後の生物皮膜の表面



アルミニウム黄銅

10 μ m

写真9-2 写真9-1の表面の拡大



アルミニウム黄銅

1.0 μm

写真9-3 取外し直後に山脈状に盛り上がっていたと思われる箇所の表面



アルミニウム黄銅

10 μm

写真9-4 写真9-1の生物皮膜の割れ目の断面



アルミニウム黄銅

10 μ m

写真9-5 試片の端で生物皮膜の主体がめくれたあとの表面

第10章 スポンジボール洗浄による汚れ除去

10.1 緒言

復水器管内面汚れは復水器性能低下をもたらすので、汚れは極力除去する必要がある。運転しながら汚れを掃除できる方法としては、SB洗浄のみが採用可能な唯一の方法といっても過言ではない。しかしアルミニウム黄銅管に対しては、ボールの過剰洗浄は腐食をもたらすので防食皮膜を完全に除去しきらない範囲にとどめる運用が求められている。

ボールとしてタプロゲ社から、中硬質、コランダム（通称：カーボランダム）、グラニューレート、ポリッシングの4種類が入手可能だが、同一条件で、これら4種類のボールを比較して評価した例は見当たらない。ここでは実機引抜管を用いて4種類のボールの汚れ除去性能と防食皮膜への影響を調査し、4種類のボールのキャラクターゼイションを行い、その結果に基づいてボール洗浄最適化に関する考察を行った。

10.2 試験方法

10.2.1 試験条件

1) 供試アルミニウム黄銅管：関西電力（株）美浜発電所1号機A復水器で建設以来、通算約130カ月間運転に供したアルミニウム黄銅管（JIS H3532 BsTF2、外径は25.4mm、肉厚は1.245mm、長さは15m）3本を管巢上部最外側の肩部に近いところから、付着状況になるべく差がないように、お互い隣接している管（6列目、7列目、8列目の1本目、すなわち6-1、7-1、8-1）を1994年12月に抜管した。前回定検後の運転期間は約6カ月である。本復水器管の設計管内流速は2.0m/s（レイノルズ数は 4.6×10^4 ）で、鉄イオンは定検後500時間0.05ppm、その後は0.02ppmで注入され、SB洗浄は7・8月は1回/3日、5・6・9月は4回/月、10～4月は2回/月、各12個中硬質26mmφにて実施されていた。しかし汚れが経年的に残存、蓄積しており、定検時にはナイロンブラシ洗浄されている。

2) ボール：ボールには、標準ボールと研磨ボールとがあり、標準ボールには中硬質と軟質とがある¹⁾が、供試管は中硬質で掃除されて、なおかつ汚れが増加傾向にあるため、軟質の使用は論外として供試しなかった。研磨ボールには、コランダム、グラニューレート、ポリッシングの3種類¹⁾があり、それら全てを供試した。それぞれのボールに使われている研磨粒子の硬度を表10-1に示す。

アルミニウム黄銅の硬度は100 Hvであるが、コランダム研磨粒子は3400 Hvと非常に大きく、非晶質の硬質スケール除去用には全面コランダムボールを使用する¹⁾。

グラニューレートの研磨粒子はアルミニウム黄銅の硬度とほぼ同じである。

ポリッシングは、研磨粒子自体の硬度はアルミニウム黄銅より大きいが、母材全体に均一に分布させてあるため、研磨作用は中庸である¹⁾。

研磨力は、コランダム>グラニューレート>ポリッシングの順に小さくなる¹⁾。

ボールのサイズは2水準とし、タプロゲ社のリコメンドに従い、中硬質、ポリッシングは25mmφと26mmφ、コランダム（以下、通称に従いカーボランダムと称す。）、グラニューレート、すなわち研磨力の強いものは1mm小さい方へずらして、24mmφと25mmφとした。（以降、mmφを省略する。）

汚れ除去性能の評価にあたっては供試管1回通過ごとに新品と取り替えた。

3) 流速：流速は実機のSB洗浄時とほぼ同じ1.94 m/s（レイノルズ数は 4.4×10^4 ）である。

供試管は実機と同じ15m長さとした。

10.2.2 試験装置及び試験方法

10.2.2.1 試験装置の概要

試験装置の概略を図10-1に示す。

10.2.2.2 汚れ係数・熱貫流率・熱貫流率の低下率

第8章に記した方法で測定した。

10.2.2.3 分極抵抗

JIS H0530に従って測定したが、汚れ係数測定に供した2.1m長さの測定管をそのまま用いた。

10.3 試験結果

10.3.1 供試アルミニウム黄銅管の汚れの状態

供試管の付着物は3層よりなり、表層は軟質、中層は茶色の硬質、下層は白色でごく薄く、これはハイドロタルサイトと思われる。

付着物の組成は表10-2に示すように、鉄は17~25%含まれ、良好な水酸化鉄皮膜が形成されていることを示唆している。シリカにほぼ近い酸不溶解分は7~17%であり、粘土粒子が相当付着していることを示している。銅は3~7%、亜鉛は3~8%含まれ、腐食生成物は少ないことを示している。マンガンは1~2%含まれている。

付着物量の冷却水の流れに沿った分布を図10-2に示す。7列と8列はほぼ同じで、入口部でもっとも多くて 4.1 mg/cm^2 、水の流れとともに減少して、出

口部で 3.4 mg/cm^2 である。6列はこれらよりやや多く $4.5 \sim 5.4 \text{ mg/cm}^2$ で、流れの方向との一定の関係は見られない。

分極抵抗値は図 10-3 に示すように、 $48 \sim 120 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ と非常に大きい数値で、非常に良好な防食皮膜が形成されていることを示しているが、付着物量に比例はしていない。

汚れ係数を図 10-4 に示す。付着物量と同じ傾向を示し、汚れ係数は付着物量に比例していることがわかる。6列が大きくて $23 \sim 28 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{kcal}$ である。熱貫流率の低下率は、6列が最も大きく $42 \sim 47\%$ に達する。7列と8列でも $32 \sim 35\%$ 低下している。

10.3.2 ボール洗浄による汚れの除去

ボール洗浄による汚れの除去状況を熱貫流率の低下率で見ると、図 10-5 が得られる。図より、ボール洗浄による熱貫流率の回復状況は四つのタイプに大別できる。

最初のタイプは、最初の1個での回復が大きく、熱貫流率の低下率が 20% 近くまで回復するが、2個以降の回復は減少し、100個通過で約 5% の低下率を示すもので、カーボランダムボール 25、グラニューレート 25 と 24 とがこれに属する。

二つ目は、最初の1個での回復が大きく 20% 近くまで回復することは第1のタイプと同じであるが、その後の回復は小さいものの直線的に回復し、100個で約 10% の低下率を示すもので、ポリッシング 26 と 25 とがこれに属する。

三つ目は、途中まで第二のタイプと同じであるが、30個で回復は頭打ちとなるもので、中硬質 26 と 25 とがこれに属する。

四つ目は、1個から30個までは直線的に回復するが、30個を越えると回復はゆるやかになるもので、カーボランダム 24 がこれに属する。

10.3.3 ボール洗浄による付着物の除去

ボール 100 個による付着物の減少状況は図 10-6 に示すように、カーボランダムでは最も残留物が少なくなり、付着物量 $0.15 \sim 0.39 \text{ mg/cm}^2$ でほぼ全面にわたって金属光沢のある地肌が露出する。次いでグラニューレートでは $0.4 \sim 0.9 \text{ mg/cm}^2$ であるが、下層付着物の白色のものが残留している。ポリッシングでは $1.4 \sim 2.3 \text{ mg/cm}^2$ と残留が多く、中層の付着物である茶色の皮膜が一部ないしは全面にわたって残留している。中硬質では $2.3 \sim 2.8 \text{ mg/cm}^2$ と残留が最も多く、中層の付着物である茶色の皮膜が残留している。

付着物の組成を表 10-3 に示す。鉄は大きく二つに分かれ、カーボランダムとグラニューレートでは 0.4% 以下と水酸化鉄皮膜もほぼ完全に除去されていることを示し、上述の外観の状況と一致する。

ポリッシングと中硬質では、鉄は、14%以上含まれ、外観の状況とも一致するが、中硬質では洗浄前より含有率が増加している。

腐食生成物である銅、亜鉛の含有率は、カーボランダム、グラニューレートでは増加しており、管内面に固着している腐食生成物は除去しにくいことを示している。

10.3.4 ボール洗浄による分極抵抗値の変化

S B 洗浄による分極抵抗値の変化状況を図10-7に示す。変化のタイプは二つに大別できる。一つは、ボール1個から分極抵抗が低下し、個数の増加とともに直線的に低下し続け、30~100個で新管並みの約 $0.4 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ になってしまうもので、カーボランダムがこれに属する。もう一つは、最初増加した後、ある個数で極大を示し、それ以降は低下するもので、カーボランダム以外のボールは全てこれに属する。しかし100個後も $20 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上を示し、良好な防食皮膜が残留していることを示す。グラニューレートでは外観の状況より見て、ハイドロタルサイトが防食皮膜の役割を担っていると考えられる。

10.4 考察

10.4.1 ボール洗浄についての従来知見の確認

考察にあたって、まず従来知見を再確認できた事項を取り上げる。

10.4.1.1 ボール洗浄による除去可能付着物と除去不能付着物

ブラシで掃除したときの除去可能付着物による R_F / D （汚れ係数/乾燥重量）は5以上と大きく、生物皮膜や鉄を主体とし、他方除去不能付着物によるそれは0.8以下と小さく、腐食生成物の占める割合が多い²⁾というのが従来知見であった。今回の試験においても、付着物が約 $1 \text{mg} / \text{cm}^2$ 以上残留したケースについて見ると表10-4のようになり、ボール洗浄前の R_F / D は4~6であるが、除去可能付着物は5~8とやや大きくなる。これは、運転中にボール洗浄を実施しており、それによって相当生物皮膜が除去されているためであると考えられる。除去不能付着物は1~2と相当小さくなり、腐食生成物の占める割合が大きくなったことを示しており、腐食生成物は管表面に存在していると思われる。

したがって、管表面に腐食生成物が存在し、その上はほぼ均質な付着物であり、水酸化鉄皮膜の3前後という数値²⁾よりは大きく、生物皮膜も存在していることを示唆している。

10.4.1.2 ボール洗浄による付着物の性状の変化

中硬質は生物皮膜のうち粘土粒子を優先的に除去し、水酸化鉄の付着した堆積物も除去はするものの、一部の水酸化鉄を基盤面上へ押しつけ、基盤面上の鉄濃度を増加させると従来報告されている³⁾。今回の試験において鉄を主成分とし、

生物皮膜の割合の小さい付着物においても、中硬質の場合、付着物量は半減程度にもかかわらず、シリカ主体と考えられる酸不溶解分は洗浄前の14～17%のものが、約1%に大幅に減少したが、鉄は中硬質26の場合21%のものが25%に、25の場合18%のものが21%へと増加している。

ボール洗浄によって付着物を構成している粒子のうち数 μm 程度と粒径の大きい粘土粒子が減少し、それより小さい粒径のものが増加したことが報告されている³⁾。今回の試験でも数 μm 程度の粘土粒子がボールによって除去され易く、残留している水酸化鉄粒子は除去されにくいことを示している。

10.4.1.3 カーボランダムボールによる腐食の発生

カーボランダムによる腐食の発生は1968年に新東京火力6号機で発生⁴⁾しており、カーボランダム100回通過によって分極抵抗が新管なみになるケースのあることが報告⁵⁾されている。

今回の試験においても、ボール1個の通過から分極抵抗値が急減し、カーボランダム25では30個、カーボランダム24では100個で新管なみとなり、肉眼観察によっても金属光沢が現れており、研磨粒子が硬いことによる影響が明確に現れている。

10.4.1.4 ボール洗浄時の残留付着物の蓄積

岡島ら⁶⁾は、チタン管に対して週1回程度のボール洗浄により、いったん清浄度が低下すると、ボール洗浄による回復が容易でなかったと報告している。

今回の試験においても、中硬質で残留している付着物は中硬質100個通過においてもその除去ははかばかしくなく、低頻度洗浄の特性として除去しきれない付着物はボール洗浄ごとに壁面に押しつけられて、ますます硬質化し、ますます除去されにくくなるとの観察結果³⁾を裏付けるものと考えられる。

10.4.2 ボール洗浄について得られた新知見

本試験で新しく得られた知見について考察する。

10.4.2.1 各種ボールのキャラクタリゼーション

今回、市販4種類のボール全てを同じ復水器からの引抜管に通過させることによって、同一条件下での4種類のボールの比較結果が得られた。

(1) 中硬質ボール

中硬質26を使用していて残留した付着物に対しては26よりも25の方がやや熱貫流率の回復は良いが、個数を増加しても硬質の水酸化鉄皮膜は除去しきれず、熱貫流率の低下率を10%以下まで回復させることは不可能なことが判明した。

水酸化鉄皮膜は除去されずに残るため、分極抵抗値は100個の通過でも十分高い値を示しており、過剰洗浄による腐食のおそれなしに100個以上安心して

使用できる。

(2) カーボランダムボール

中硬質を使用しているにもかかわらず残留している水酸化鉄皮膜に対して、カーボランダムの通過個数の増加とともに付着物はどんどん除去され、最終的には管表面の腐食生成物やヒドロタルサイトまで除去されてしまう。

分極抵抗値は1個通過後から低下し始め、個数の増加とともに急減する。除去の仕方が全面均一に除去するというよりは管長手方向に筋状に除去する傾向があるため、付着物の残留に比べて分極抵抗値の低下は大きく、少い個数で新品の分極抵抗値に近づいてしまい、管材の金属光沢が現れるようになる。

したがって、カーボランダムについては過剰洗浄による腐食を避けるために、慎重に実施することが求められる。25は24よりも除去効果は大きい。

(3) グラニュレートボール

中硬質を使用しているにもかかわらず、残留している水酸化鉄皮膜に対しては通過個数の増加とともに付着物はどんどん除去され、腐食生成物も除去される。カーボランダムと同じ個数で比較すると、カーボランダムではヒドロタルサイトも除去されてしまう条件でも、グラニュレートではヒドロタルサイトが残留しており、分極抵抗値も $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上を示し、安心して使用できる。

しかも、ヒドロタルサイトはごく薄いため伝熱抵抗も小さく、熱貫流率の回復はカーボランダムにほぼ匹敵している。銅合金用に対しては、カーボランダムよりも良好なボールということができる。

カーボランダムとの熱貫流率の回復力の比較については、永田らの報告⁵⁾を見ても、A、B、Cの三つの発電所のうち、汚染水腐食の見られないB発電所についてはカーボランダムと同じ効果が得られている。B発電所は鉄注入あり、塩素処理、ボール洗浄ともになしで、軟質の付着物である。また分極抵抗値は3発電所とも400個通過後も $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上保持している。このようなことから、汚染水腐食のない銅合金管に対しては同様な結果が得られると言える。

(4) ポリッシングボール

今回の試験結果に基づくと、ポリッシングの使い方としての次の二つが考えられる。

- 1) グラニュレートの代用として残留付着物除去用に使用。
- 2) 通常運転時に中硬質の代りに使用。

上記(1)のグラニュレートの代用としては、ポリッシングボール25は熱貫流率の回復は悪いのでポリッシング26に限られるが、グラニュレートでは低下率3%まで回復するのに対し6%どまりである。しかし次の長所を有している。

- 1) 分極抵抗値の低下がグラニュレートよりも小さい。

2) 値段が安い。

ポリッシングの汚れ抑制効果の優位性については、チタン管に対する加藤ら⁷⁾の中硬質に比べ、汚れを「比較的低位に抑制できる。」データによっても裏づけられているといえることができる。

10. 4. 2. 2 ボールの大きさと熱貫流率の回復効果との関係

各種類とも直径が1mm違うボールを比較した結果、大きさと熱貫流率の回復効果との関係については次の二つに大別できることが判明した。

1) 大きい方が熱貫流率の回復が良いもの：カーボランダム、ポリッシング

2) 小さい方が熱貫流率の回復がやや良いもの：中硬質、グラニューレート

ボールによる付着物の擦過を考えると、ボールが大きい方が擦過力は強くなるのは当然である。ところが、小さいボールの方が熱貫流率の回復がやや良いので、中硬質、グラニューレートについて擦過力以外の汚れの除去効果の存在を考えざるを得ない。SB洗浄を行うとボールより先に除去された付着物が濁りとして排出されてくる。このことは、ボールと管表面との間を水のジェット流が流れており、除去された付着物がその高速流によって、ボールより前へ押し出されると考えられる。このことはアイマー⁸⁾によっても語られていたことであるが、中硬質、グラニューレートの場合、ボールの直径が大きくなると、管表面との間の隙間が出来にくくなる。ジェット流に対する摩擦係数が大きくなって、ジェット流の流速が低下し、ジェット流による掃除効果が小さくなる。その結果、擦過力による掃除効果と併せた汚れ除去効果がかえって小さくなるものと考えられる。

ジェット流による洗浄はジェット洗浄として実施されているが、ジェット洗浄の長所として、洗浄後に分極抵抗が残存することが報告⁹⁾されており、これがグラニューレート洗浄後の分極抵抗の残存にも有効に働いているものと考えられる。

カーボランダムとポリッシングは擦過力による汚れ除去の占める割合が大きく、それが全体の汚れ除去効果を左右しているものと考えられる。

10. 4. 2. 3 ボール洗浄による分極抵抗値の増加

中硬質、グラニューレート、ポリッシングともに洗浄個数の増加とともに、いったん分極抵抗値が増加している。

これは、ボール洗浄によって除去されなかった付着物は、ボールによって壁面に押しつけられて、付着物が緻密になるため、厚さは薄くなっても電気抵抗はかえって大きくなるものと考えられる。このことは電顕観察によると、ボール洗浄によってスライムの立体構造はつぶされ、管表面にはバラバラにされて押しつぶされたものが平面的に密着して並んで残存している³⁾現象と合致している。

10.5 結言

美浜発電所1号機から抜管したアルミニウム黄銅管を用いて4種類のボールについてキャラクターゼーションした結果、次のことが明らかになった。

1) SBは付着物のうち、生物皮膜成分をよりよく除去し、粘土粒子をもよりよく除去し、水酸化鉄を濃縮させる。また、少数個のボール通過によって付着物は薄くなるが、緻密となるため分極抵抗値を上昇させることが分かった。

2) 運転期間中、中硬質での洗浄回数が少なすぎて、取り残して硬質になってしまった水酸化鉄皮膜に対しては、その後同じ中硬質を用い個数を増してくり返し洗浄しても水酸化鉄皮膜は除去しきれず、熱貫流率の低下率を10%以下にまで回復させるのは不可能なことが判明した。

3) カーボランダムは腐食を発生させるおそれの大きいことを再確認したので、中硬質で残留した付着物の除去にはグラニューレートが適しており、ポリッシングも付着物の性状等によっては検討する価値のあることが分かった。

4) グラニューレートは熱貫流率の回復はカーボランダムにほぼ匹敵しているが、ハイドロタルサイトを残存させるため分極抵抗値の低下は小さく安心して使用できる。

5) ポリッシングは中硬質に代えて通常時に使用すると、汚れ抑制効果は中硬質よりも優れており、ボールの値段を考慮してもメリットはある。

6) 今回の試験結果から、外径25.4mm、肉厚1.245mmのアルミニウム黄銅管のSB洗浄の最適化に関して次の方法を推奨する。

- ・通常時、中硬質26よりも25の方がやや熱貫流率の回復が良い。
- ・真空度低下時、カーボランダムは腐食発生の点で望ましくないので、熱貫流率の回復力がカーボランダムにほぼ匹敵し、しかも分極抵抗値の残存の大きいグラニューレートが適当である。グラニューレートの大きさは熱貫流率の回復が良く、磨耗のより小さい24を使用するのが良い。残留物の硬質化がそれほど進んでいない場合には、値段の安いポリッシング26の使用が妥当である。

第10章文献

- 1) 岩井純夫：復水器工学ハンドブック、392、愛智出版、1994
- 2) 川辺允志：復水器工学ハンドブック、233、愛智出版、1994
- 3) 川辺允志：シンポジウム無公害生物付着防止対策予稿集、1、海生懇、1986
- 4) 佃俊雄、川辺允志：火力原子力発電、25、985、1974
- 5) 永田公二、須藤久治、恩田勝弘：住軽金技報 30 (4)、29 (1989)
- 6) 岡島弘之、荒木了一、三浦昭夫、恩田勝弘、大島義邦、佐々木卓也：火力原子力発電、37、409 (1986)
- 7) 加藤雄平、恩田勝弘：熱交換器・復水器の汚れと対策講習会、工業技術会、1991
- 8) アイマー：personal communication
- 9) 川辺允志：復水器工学ハンドブック、330、愛智出版、1994

表10-1 ボールに使われている
研磨粒子の硬度(Hv)

研 磨 ボ ー ル	
種 類	研磨粒子の 硬 度
コ ラ ン ダ ム ボ ー ル	3400
グ ラ ニ ュ レ ー ト ボ ー ル	95
ポ リ ッ シ ン グ ボ ー ル	550~650

[注] アルミニウム黄銅 100

表10-2 供試管の付着物の組成

	Al (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)	酸不溶 分 (%)
中 硬 質 26	2.19	5.27	3.20	21.3	1.49	17.0
	2.61	4.70	5.47	20.8	1.69	15.4
中 硬 質 25	3.01	4.66	6.58	19.3	1.57	15.6
	2.96	5.20	6.83	17.4	1.46	14.4
カーボラ ンダム25	2.48	4.57	5.45	20.8	1.72	16.1
	2.15	3.39	2.72	22.5	1.80	17.3
カーボラ ンダム24	2.07	4.57	4.09	25.2	1.65	11.6
	2.30	3.64	6.01	24.1	1.87	11.0
グラニュ レート25	2.82	4.29	7.63	21.6	1.71	8.1
	2.72	4.44	7.77	23.0	1.91	9.1
グラニュ レート24	2.28	4.38	6.08	24.8	2.02	9.3
	1.63	4.35	3.65	27.3	2.20	10.1
ポリッシ ング26	1.96	4.79	4.22	24.2	1.72	9.1
	2.89	6.50	8.07	21.8	1.85	9.8
ポリッシ ング25	2.46	4.40	6.60	25.2	2.06	7.0
	2.28	5.03	6.17	24.7	1.96	6.9
平 均	2.43	4.63	5.66	22.8	1.79	11.8

[注] ボール洗浄に供試した部分の上流側隣接部(上段)と
下流側隣接部(下段)の分析結果

表 10 - 3 ボール100個洗浄後の付着物の組成

	Al (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)	酸不溶解分 (%)
中 硬 質 26	2.72	4.82	9.42	24.6	0.60	0.96
中 硬 質 25	3.25	5.13	10.8	20.6	0.72	1.10
カーボランダム25	5.07	16.5	21.4	0.42	0.009	1.84
カーボランダム24	5.54	11.4	23.0	0.31	0.004	1.44
グラニューレート25	6.64	6.14	21.8	0.20	0.002	0.41
グラニューレート24	5.24	4.87	15.1	0.29	0.009	2.78
ポリッシング26	4.78	3.61	10.9	14.0	0.12	2.01
ポリッシング25	3.93	6.05	12.6	18.0	0.18	1.42

表 10 - 4 除去可能付着物と除去不能付着物

	全 付 着 物			除去可能付着物			除去不能付着物		
	汚 れ 係 数 R _F	乾 燥 重 量 D	R _F /D	汚 れ 係 数 R _F	乾 燥 重 量 D	R _F /D	汚 れ 係 数 R _F	乾 燥 重 量 D	R _F /D
中 硬 質 26	27	4.95	5.5	22.6	2.70	8.4	4.4	2.25	2.0
中 硬 質 25	23	5.12	4.5	18.8	2.32	8.1	4.2	2.80	1.5
グラニューレート25	16	3.74	4.3	14.9	2.84	5.3	1.1	0.90	1.2
ポリッシング26	16	4.13	3.9	13.9	2.70	5.1	2.1	1.43	1.5
ポリッシング25	16	3.90	4.1	12.3	1.61	7.6	3.7	2.29	1.6

10⁻⁵m²h²C/kcal

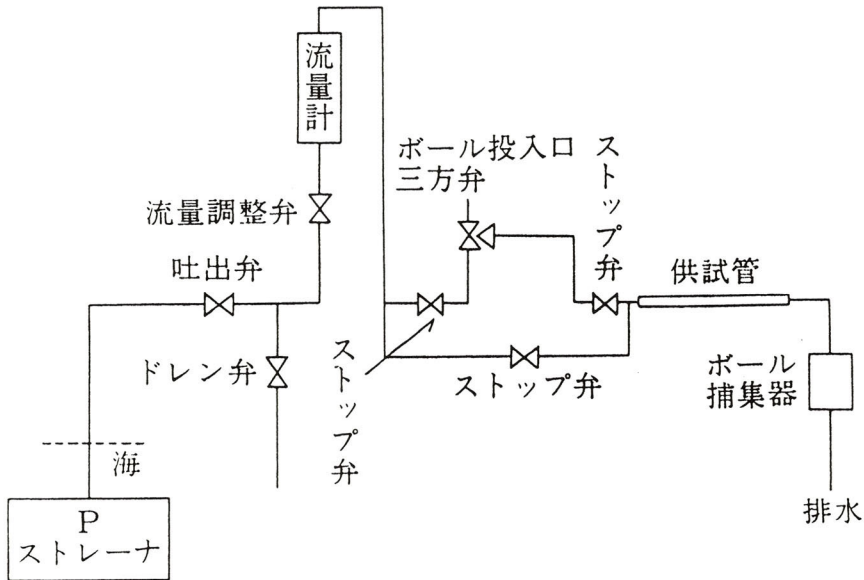


図10-1 試験装置の概要

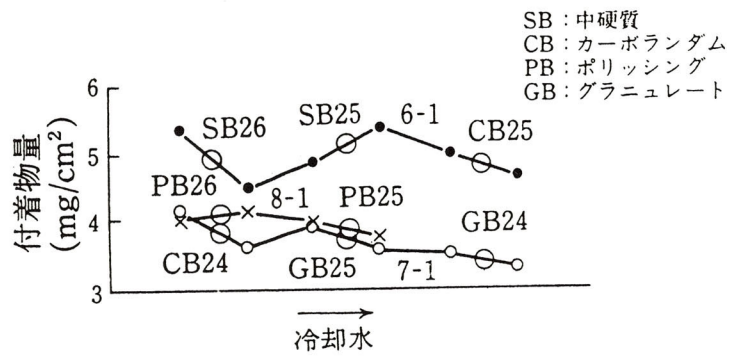


図10-2 供試管の付着物量の分布とボール洗浄供試位置

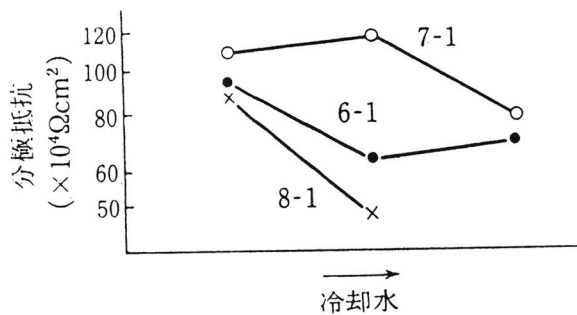


図10-3 供試管の分極抵抗の分布

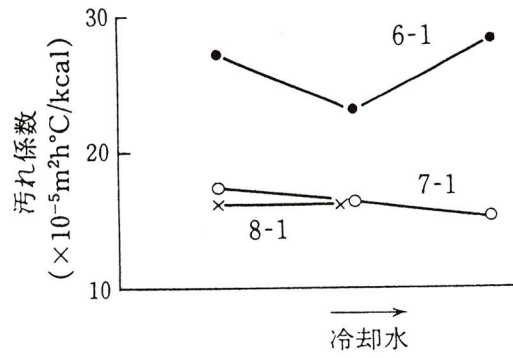


図 10-4 供試管の汚れ係数の分布

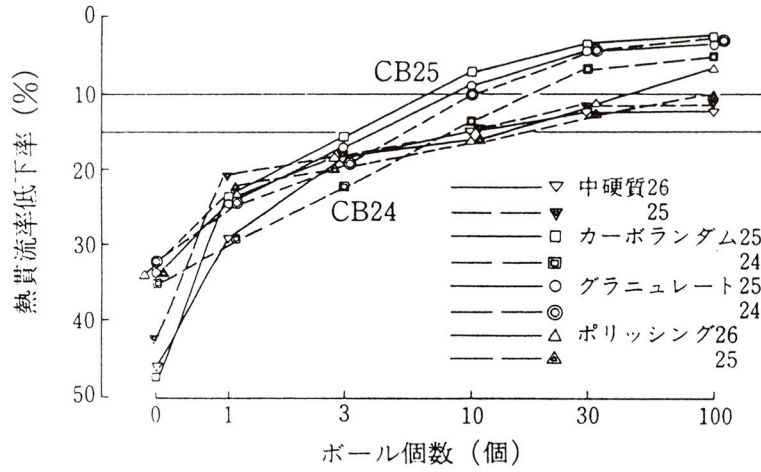


図 10-5 ボール洗浄に伴う熱貫流率の回復状況

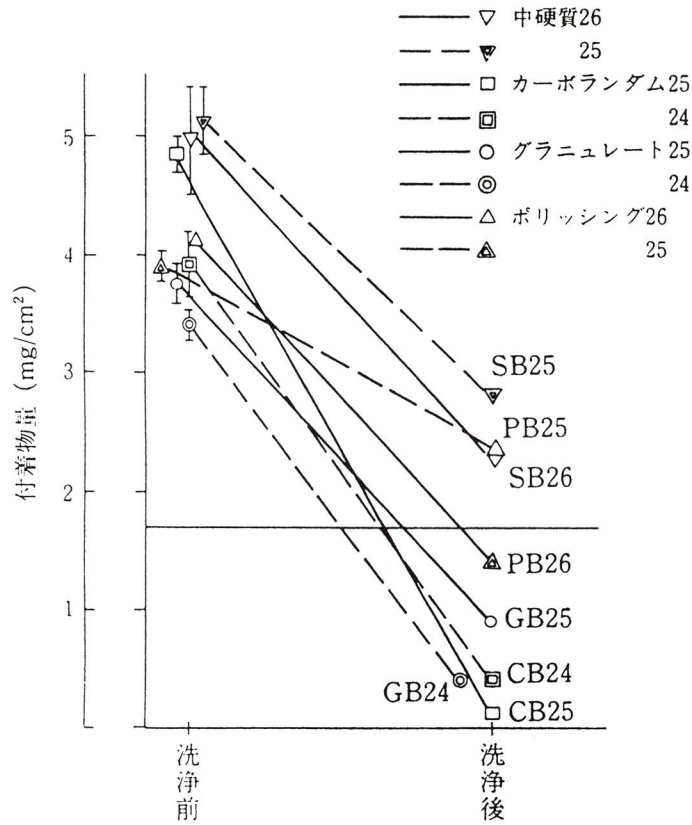


図 10-6 ボール洗浄に伴う付着物の減少

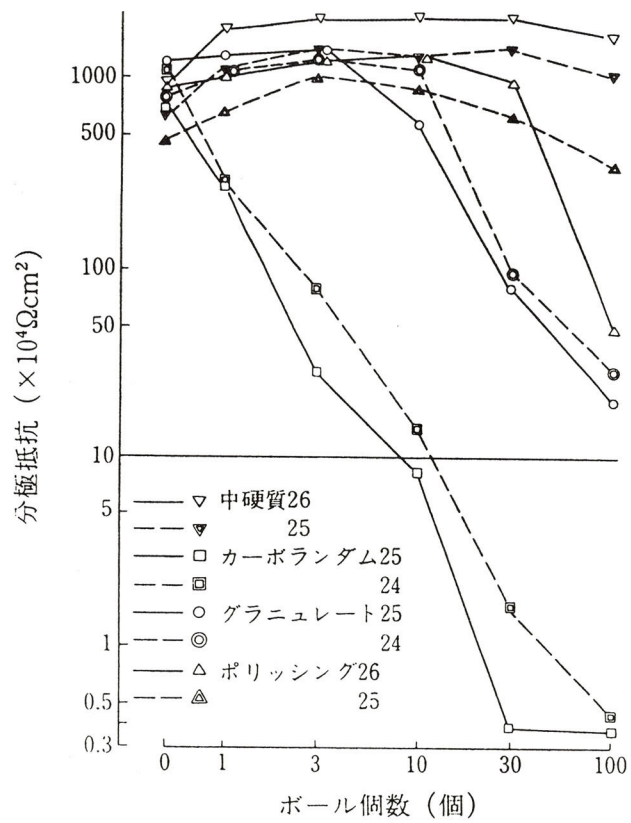


図 10 - 7 ボール洗浄に伴う分極抵抗の推移状況

第11章 防食と防汚の両立

11.1 緒言

復水器管の管理は防食と防汚の管理である。防食は管の耐食性能の向上維持であり、防汚は管の伝熱性能の向上維持である。

海水通水下の銅合金の耐食性能は、その表面に形成される皮膜あるいは付着している良質の付着物、例えば水酸化鉄や生物皮膜に負うものである。表面特性を測定することによって、その耐食性能を判断できるが、そのための分極抵抗値の測定の意義が佐藤ら¹⁾によって発表されて以来、復水器の陰極防食装置を利用した測定が広く行われるようになった。

しかし、管の耐食性能向上のために、分極抵抗を増やそうと、鉄注入を行うことは、伝熱性能を悪くすることであり、また管の汚れをとるために、S B洗浄する場合、洗浄しすぎると水酸化皮膜が除去され、分極抵抗値を下げ、耐食性能を悪くすることになる。

管の耐食性能と伝熱性能とは相反する関係にあり、一方をよくしようとするれば、他方が悪くなるということになる。したがって、この相反する二つの性能をどう両立させるか（表11-1）が重要な課題である。

従来は、この二つの性能を満足させるため、ラボテストや実機運転実績に基づき、予め設定した鉄注入条件とS B洗浄条件の下に復水器の運転を行い、そして点検結果等によって漸次修正していく方式を採用している。

しかし、鉄注入による水酸化皮膜形成量や、S B洗浄後の分極抵抗値は、冷却水の水質の性状、特に汚染状態、付着生物の繁殖状態、海底のヘドロの持込み状態等が必ずしも一定したものではないために、その時々で変動する傾向にある。したがって、予め設定した条件で運転を継続することは、管の伝熱性能と耐食性能に関し、常に最適状態に維持しようという場合においては、適当とは言えない。

耐食性能を知るための分極抵抗値測定については、実機でも測定することができる。しかし汚れの測定は行われていない。

そこで耐食性能と伝熱性能とを両立させるという命題を解決するために、汚れは設計値以上に、分極抵抗値は水質等に基づく最適状態に設定し、この設定範囲から、逸脱すればS B洗浄なり、鉄注入なりを行って、再び設定範囲内に戻すというシステム（表11-2）を開発し、防食と防汚の両立が可能なことを実証した。

11.2 システムの構築

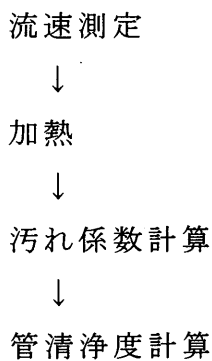
耐食性能と伝熱性能とを両立させるためのシステムの流れを図11-1に示す。耐食性能をモニタするための分極抵抗計と、伝熱性能をモニタするために汚れ計を導入した防食・防汚システムを開発する。

分極抵抗は第3章に記したようにオンラインで測定可能であり、コンピュータの利用で連続測定も可能となる。

汚れ計として管外加熱の定常型で、管長手方向温度差測定方式²⁾によるものを開発した。図11-2に汚れ計の概略を示す。

管の長手方向約20mmに亘ってニクロム線を巻くが、中央部は少し隙間を取り、ここに熱電対を接着させる。このニクロム線による加熱の影響をうけない上流側50mm離れたところにも熱電対を接着する。これら二つの熱電対の指示する温度の差は図11-3に示すように、管清浄度に反比例する。しかし流速の変化によっても温度差 ΔT が影響を受けるので、流速を正確に測定して、図11-3の検量線を用いて温度差から管清浄度を読み取ることができる。

したがって測定プロセスはコンピュータによって次のように制御される。



次に、耐食性能としての分極抵抗値と伝熱性能としての管清浄度の設定範囲をきめ、この設定範囲を“窓”と呼ぶ。

フィールド実証試験に用いた窓を図11-4に示す。窓に入っている場合（図中斜線の範囲）にはアクションは必要ではない。窓から右方へ出た場合にはSB洗浄を行い、窓に戻るとSB洗浄をやめる。窓から下方へ出た場合には低濃度鉄注入を行うが、さらに下方へ移動するときには鉄注入を高濃度に切替える。窓から右下方へ出た場合には低濃度鉄注入とSB洗浄で行うが、さらに下方へ移動する場合には鉄注入を高濃度に切替える。

アラームと表示した範囲は通常存在しえない領域であるので、システムの異常と判断してアラームを発信させる。

コンピュータシステムは図11-5に示す。アイソレータによって変換されたセンサの信号はインターフェイスを通過してCPUに取りこまれる。

汚れ計の加熱と分極抵抗計の陰分極はコンピュータの出力信号をインターフェ

イス経由で制御する。表示板に鉄注入とS B洗浄のON, OFFが表示される。

図11-1に基いて設計したシステムのプログラムの流れを図11-6に示す。耐食性能と伝熱性能はリアルタイムでCRTのグラフィックディスプレイ、X-Yプロッター上に表示される。

11.3 フィールド実証試験

11.3.1 試験方法

(1) 試験条件

- a) 管材質：火力発電所で広く用いられているアルミニウム黄銅管とした。管の外径は25.4mm、肉厚は1.245mmである。
- b) 流速：通常的设计流速に近い2.0m/s (レイノズル数は 4.6×10^4)を採用した。
- c) 鉄注入法：本システムに基く方法と従来法、即ち0.3ppm \times 10H/日との比較とした。
- d) S B洗浄：本システムに基づく方法と従来法、即ち初期皮膜育成時はS B必要なしとの比較とした。

(2) 試験装置及び試験方法

試験装置の概略を図11-7に示す。使用海水は相生発電所取水口横の水面下1~2mの深さから汲み上げられ、タンクに送られる。タンクの海水はポンプで水室を経て試験管内に流入する。水室上流に鉄注入装置とS B投入装置、S B計数装置を設置する。

試験管には、入口部と中央部、出口部に汚れ計を設置し、出口部に分極抵抗測定セルを設置する。出口部に電磁流量計を設置する。

11.3.2 試験結果

試験結果を図11-8に示す。本システムに基く方法では、分極抵抗値は28日で $3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ に到達し、この間管清浄度はほぼ90%以上を維持できた。

他方従来方式では、分極抵抗は35日後にも $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ に達しておらず、管清浄度は90%を下回っている。

これらの管は引き続いて、清浄海水を1週間通水してから、イオウイオンを0.1ppm添加した海水(汚染海水を模擬)を1週間通水するというサイクルにて6カ月運転した。この間、本システムに基く管については、清浄海水流入時には分極抵抗値が $10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上、管清浄度が85%以上となるように鉄注入とS B洗浄を自動にて行い、また汚染水流入時には、鉄注入とS B洗浄を行わず、清浄海水に復したところで、S Bを20個通過させた。

他方従来方式の試験管は鉄0.3ppmで3H/日、S Bは6個/1回、2回

／日とした。

その結果、本システムに基く試験管は“窓”の中に維持することができ、試験後の抜管調査によると表11-3に示すように、本システムでは付着量は従来方式より少く、管清浄度も従来方式よりも良好な89%を維持しており防汚に優れていた。最大腐食深さは従来方式の0.2mmに対し、0.01mm以下と防食に関しても極めて優秀であった。このように本システムが従来方式に比べて格段に優れていることが認められた。

11.4 結言

銅合金復水器管の管理上、相反する防食と防汚とを両立させるためのシステムとしての耐食性能のパラメータである分極抵抗値と伝熱性能のパラメータである管清浄度とのモニタと、そのモニタからの出力信号によって自動鉄注入、自動SB洗浄を実施するシステムを構築し、フィールドでの実証試験を行い、次の結果を得た。

1) オンラインでリアルタイムに耐食性能と伝熱性能とをモニタすることができることが分った。その結果、タイムラグなしに“最適状態”にもっていくためのアクションをとることができた。

2) 復水器管の耐食性能のパラメータとしての分極抵抗値と伝熱性能のパラメータとしての管清浄度とを“窓”と称する最適範囲内に制御できることが分かった。

3) 本システムは実機に適用可能であり、復水器性能を改善し、復水器の信頼性を向上させ、復水器管の寿命を延し、最終的には発電所の運転経費を低減させることができる。

第11章文献

- 1) 佐藤史郎、山内重徳：復水器管の分極特性について、防食技術、25、611 (1976)
- 2) 川辺允志：セミナー復水器管の防食管理における最近の話題予稿集、1、海生懇、1998

表 1 1 - 1

銅合金復水器管の腐食と汚れの対策実施上の問題点と解決策

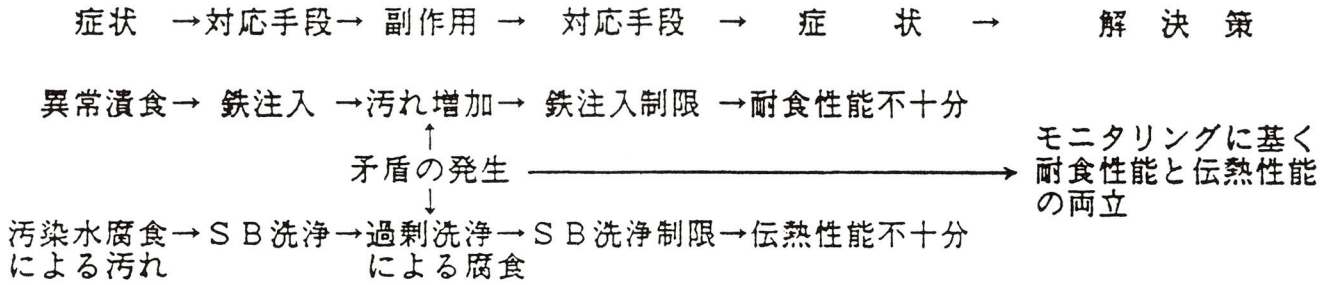


表 1 1 - 2 防汚・防食管理

項目 手順	防汚	防食
検 出	汚れ計	分極抵抗 測定装置
↓	↓	↓
計 算	清浄度	分極抵抗
↓	↓	↓
目標値との比較	コンピュータ	
↓	↓	↓
運 転	S B 運転	鉄注入

表 1 1 - 3 本システムと在来法との比較

供試管	付着量	清浄度	最大腐食深さ
本システム	1.7 mg/cm ²	89 %	0.01mm以下
在来法	4.5 mg/cm ²	78 %	0.2 mm

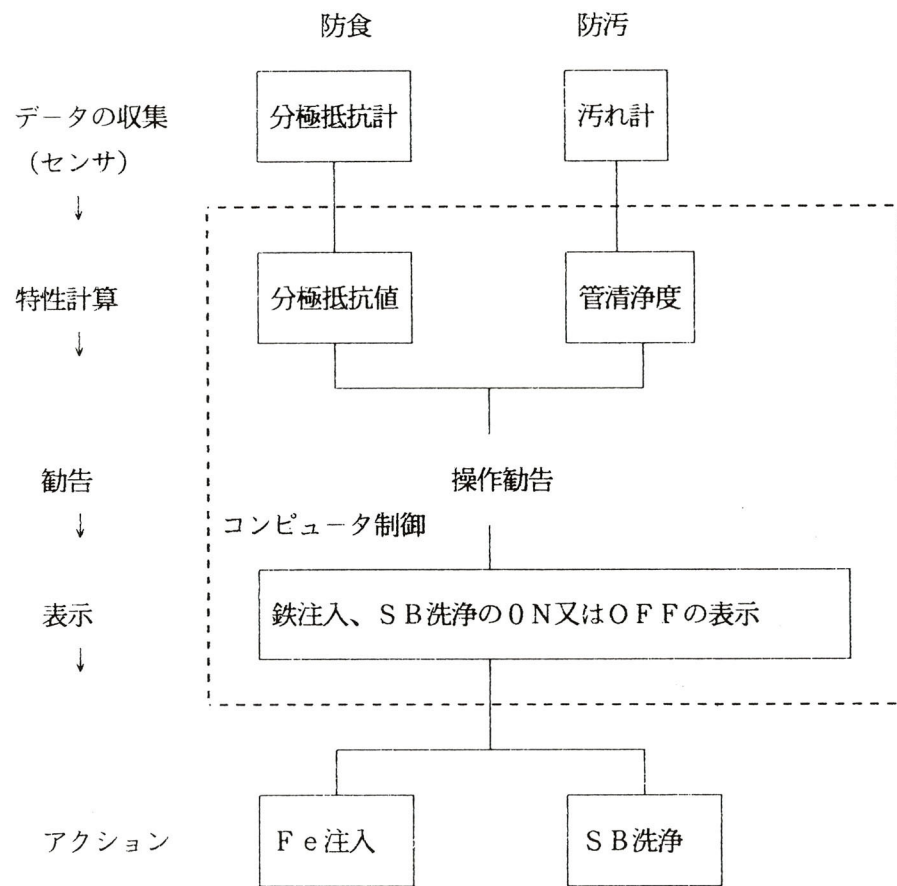


図11-1 システムの流れ図

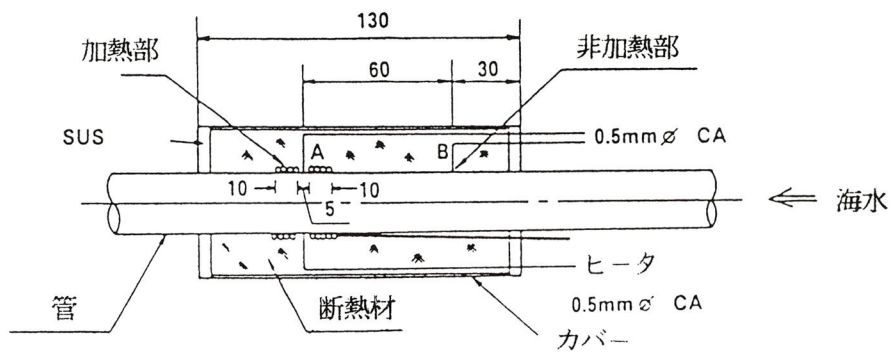


図11-2 汚れ計

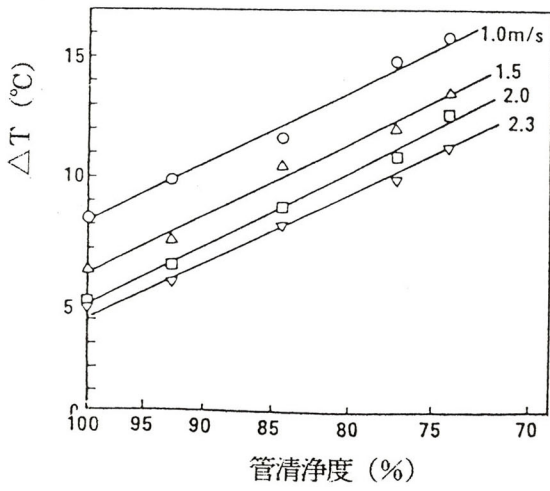


図11-3 ΔTと汚れ計数との関係

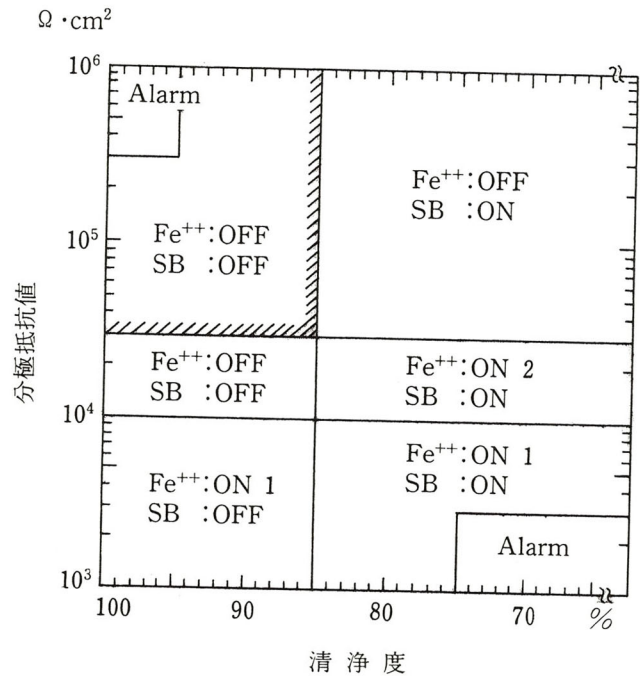


図11-4 鉄注入・SB洗浄ON・OFF指示

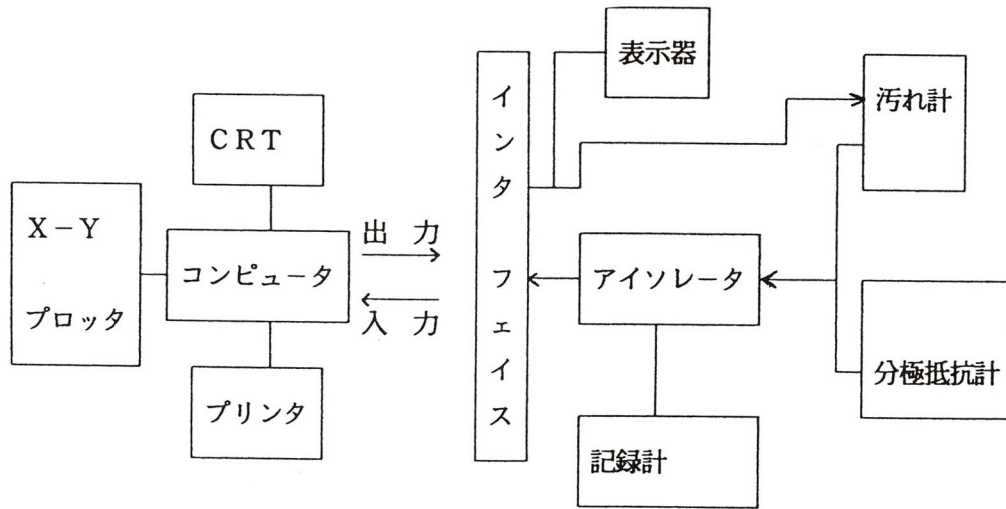


図11-5 システムの構成

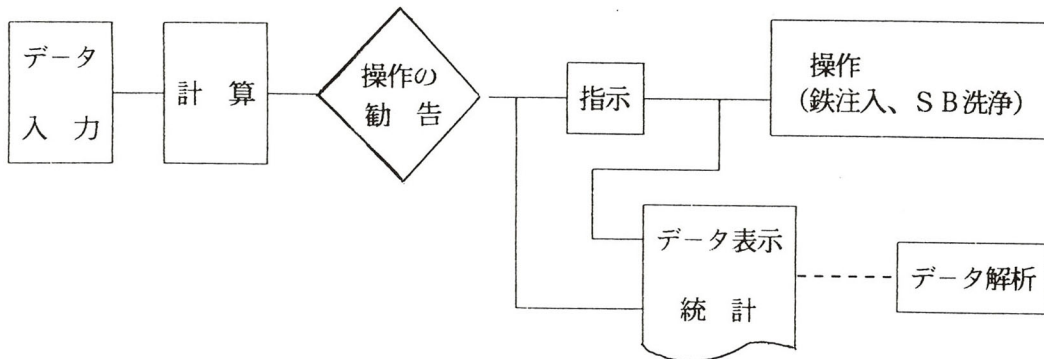


図11-6 システムプログラムの流れ図

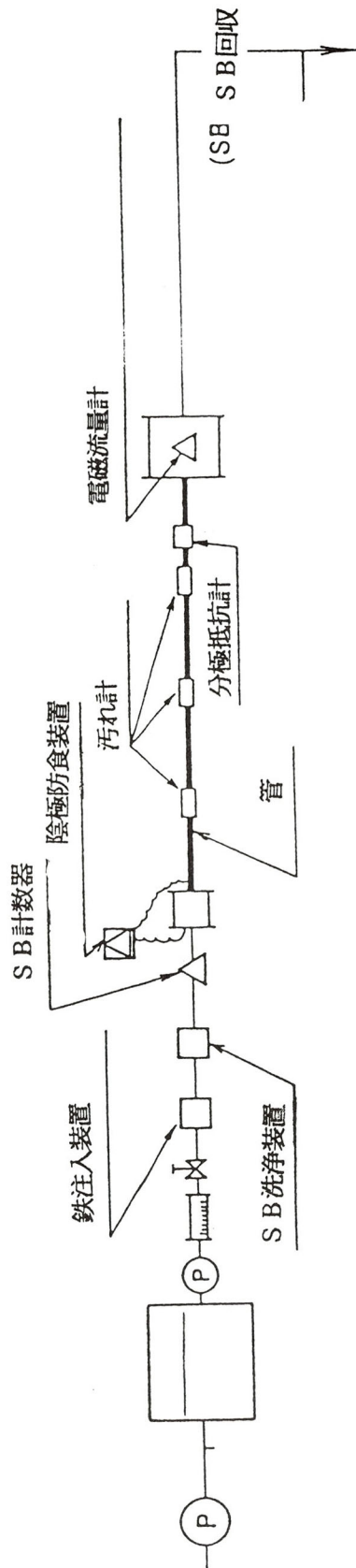


図11-7 試験装置の概要

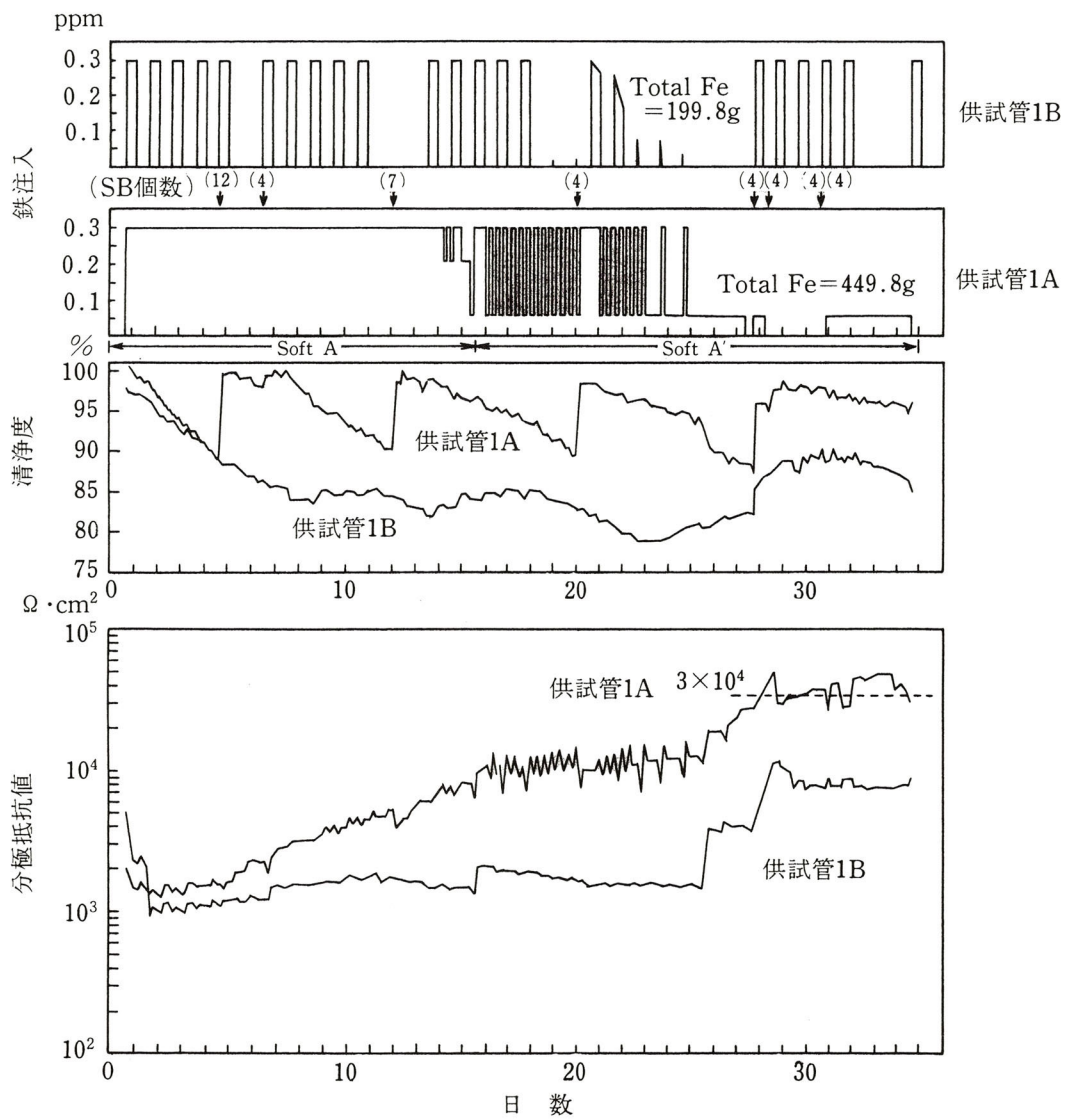


図11-8 フィールド実証試験
結果

1 A : 本システム
1 B : 従来法

第12章 結論

本研究は海水使用の復水器管として広く使用されているアルミニウム黄銅管の障害要因を明らかにし、その対策を講じるとともに、伝熱性能の向上策について検討した。しかし防食と防汚とはお互いに相反するものであるため、最終的な目標である防食と防汚との両立を目指すことを目的として行った。

第1章では、従来の関連研究について概観した結果、アルミニウム黄銅の障害要因について、各種要因を網羅した研究はなされていないことが明らかになった。

第2章では、水処理（塩素や鉄の注入）を何ら実施しない時のアルミニウム黄銅の耐食性と清浄度を再評価するという原点に立ち帰ったうえで、これらに及ぼす各種因子の影響という観点から鉄注入、塩素処理あるいはスポンジボール洗浄（以下SB洗浄と記す）等について検討した。さらにアルミニウム黄銅に代わる耐食材料について検討した結果、以下の知見を得た。

1) アルミニウム黄銅は無処理海水中（塩素処理、鉄注入およびSB洗浄いずれもなし）では十分耐食的であったが、インレットおよびデポジット部では激しい腐食が発生し、これに対して0.01ppmの鉄注入は必ずしも十分な抑制効果を発揮しなかった。塩素処理（残留0.2ppm）は腐食の発生を促進した。塩素無処理海水中では、低頻度のSB洗浄（10個/1回/週）は腐食の発生を促進せず、洗浄頻度は伝熱性能の点から2~4個/1回/週で十分であると思われる。通水開始時期、通水時期および通水停止が腐食の発生に著しく影響する可能性があることが明らかになった。

2) 鉄注入法（硫酸鉄、自然溶出、電解）としては、3方法とも大差は見られなかった。

3) 10%キュプロニッケルはSB洗浄下での耐食性能が劣っており、今後予想される塩素無注入、SB洗浄実施という運転条件下において、アルミニウム黄銅の代替材料として必ずしも適当とは言えない。

4) チタン管は完全な耐食性能を示した。しかし生物汚損の程度がアルミニウム黄銅より大であり、SB洗浄等の汚れ防止対策が不可欠である。また管板に銅合金を使用する場合には、管板におけるガルバニックアタックが避け難く、陰極防食の採用が必要である。その際チタン管の水素吸収を避けるために、 $-0.5 \sim -0.75 \text{ V vs SCE}$ 程度に電位制御する必要がある。

第3章では、アルミニウム黄銅復水器管の耐食性能上重要な通水開始時の水酸化鉄皮膜（初期皮膜）育成法に関し、いくつかの要因を検討し、最適育成条件を

明らかにすることを目的に、多奈川発電所に設置したモデルコンデンサにより清浄海水を用いて1年間にわたる実験を行なった結果、以下の知見を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状と耐久試験後の耐食性から初期皮膜最適育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・初期皮膜育成前の細管内面の洗浄：C B洗浄あるいは酸洗浄を行なう必要はなく、製造のままの状態での鉄注入を行なえば良い。

- ・塩素処理：鉄注入時の塩素処理は皮膜形成を阻害することがあるので望ましくない。

- ・S B洗浄：鉄注入時のS B洗浄は固着性の緻密な皮膜を形成するが、この皮膜がS B洗浄なしのものより優れているとは言えず、したがってS B洗浄を行なう必要はない。

- ・鉄注入：鉄0.1～0.5 ppm×10日間連続注入あるいは1 ppm×3日間連続注入。

2) 初期皮膜の防食効果は皮膜の剥離が生じ難く、かつ腐食性の強い水質（例えば高水準塩素処理海水、水温が低く天然海水による皮膜形成の行われにくい時期）において顕著である。一方、皮膜剥離の生じやすい環境（例えば高頻度S B洗浄、インレット部分、異物閉塞部周辺）では長期間にわたる防食効果は期待できない。

3) 最適育成条件下で育成した大きい分極抵抗値を有する初期皮膜は、陰極防食を有効なものにするので、インレットアタック対策としても有効である。

4) 初期皮膜の防食効果の限界は、主として、S B洗浄頻度によるので、S B洗浄を低頻度に管理し、初期皮膜の剥離を抑制するとともに、鉄注入を海水に清浄な時期を選んで適宜実施し、皮膜の修復を図ることが、アルミニウム黄銅管の耐食性能を持続させるうえで重要であると考えられる。

第4章では水酸化鉄皮膜の剥離しやすい汚濁海水使用の相生発電所に適した初期皮膜最適育成条件を明らかにすることを目的とし、相生発電所に設置したモデルコンデンサにより、汚濁海水を用いて1カ年にわたる実験を行った結果、以下の知見を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状と耐久試験後の耐食性能から初期皮膜育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・事前通水：望ましくない

- ・鉄注入：鉄0.5 ppm×3日間連続注入

- ・S B洗浄：中硬質26 mmφ、12個／1回×2回／日

2) 長期実験の結果では、最適条件で初期皮膜を形成しておけば、鉄注入な

し・S B 洗浄ありの条件で通水しても、耐食性能の点で問題はなかった。しかし実機の場合には、異物の混入による皮膜の損傷が考えられること、あるいは万一皮膜が乾燥した場合のめくれ（剥離）を考慮すると、鉄注入の実施が望ましく、推奨できる鉄注入総量は $1.5 \text{ ppm} \cdot \text{H}$ / 週以上となる。注入頻度は皮膜が損傷したときの修復を考えると、毎日あるいは5日 / 週以上が望ましい。

3) 伝熱性能の点でS B 洗浄は必要である。しかし、S B 洗浄頻度の影響は比較的小さく、4 ~ 48 個 / 週で大差がなかった。また乾燥による皮膜の剥離（めくれ）を防止するには、鉄注入が必要不可欠であり、その際S B 洗浄頻度を12 個 / 週未満にとどめる必要がある。

S B 洗浄頻度はフジツボ付着の可能性の高い夏季には2回 / 週とし、それ以外の時期は1回 / 週でよいとすると、1回の洗浄における細管1本あたりのS B 通過個数は3 ~ 5 個になる。

第5章では、省エネルギーの要請下、S B 洗浄装置がなく、鉄注入点から復水器迄の距離が長い坂出発電所に対し十分に最低限の初期皮膜最適育成条件を明らかにすることを目的とし、坂出発電所に設置したモデルコンデンサにより、清浄海水を用いて1年間にわたる実験を行った結果、以下の知見を得た。

1) 初期皮膜育成直後の性状と傷の修復状況とから初期皮膜最適育成条件を評価し、次の方法を推奨した。

- ・鉄濃度：0.4 ppm
- ・硫酸添加：特に必要ない
- ・薬注時間：58 時間
- ・塩素処理：なし

初期皮膜育成後の自然乾燥：特に必要なし

本薬注方法によれば薬注点から試験管への到達時間が60秒でも初期皮膜の育成ができる。

初期皮膜育成条件に関して新しい知見が得られたが、そのうちの主なものは次の通りである。

・薬注点から試験管への到達時間の長くなるとともに鉄の付着量は減少するため、薬注点から復水器までの距離が短い方が鉄付着の観点からは望ましい。今回の試験では、薬注点からの距離が長くなると生物皮膜が多くなり、伝熱性能にとっては良くなかった。

- ・硫酸を添加すると、鉄の付着量は多くなり、付着物量も増加する。

硫酸を添加すると長時間貯蔵しても沈殿が生成しないので硫酸添加は望ましいが、分極抵抗値への効果は必ずしも見られなかった。

2) 12カ月に及ぶ耐久試験から判明した主要な事項は次の通り。

初期皮膜は3カ月間は維持されるが、その後は、通常運転時の鉄注入による鉄皮膜と新陳代謝していくものと推察された。

通水時間の経過とともに鉄皮膜はだんだん緻密になり、密着性、付着強度もよくなり単位付着物量当たりの分極抵抗値はよくなる。さらに伝熱性能もよくなる。

鉄0.3ppm、2時間/1回、3回/週

鉄0.02ppm連続注入

のいずれの方法でも良好な鉄皮膜を維持していけることが分かった。

・間欠注入と連続注入とを比較すると、連続注入の方が付着物量が少ないため伝熱性能は良好であった。

しかし、鉄の消費量は多くなる。さらに傷の修復の点からは高濃度注入の方が望ましいので、間欠注入の方がベターと判断される。

・鉄注入点と復水器との位置関係についていえば、60秒後では明らかに生物皮膜の含有率が多くなり、そのため伝熱性能が悪くなる。水酸化鉄皮膜の密着性も60秒後では悪い。したがって復水器までは20秒以内が望ましい。

第6章では、水酸化鉄皮膜形成アルミニウム黄銅管に付着したフジツボ直下で発生する粒界腐食について検討した結果、以下の知見を得た。

1) 周殻外層内側の底盤縁辺部の炭酸カルシウム層の厚さの薄い部分に発生した粒界腐食は、フジツボが死亡し、殻内に軟体部が残存した場合に発生するものと考えられる。

2) 腐食はフジツボ死亡後、ある期間経過後発生し始め、腐食深さは時間とともに進行する傾向が見られた。

3) 腐食生成物からS、Cl、Cuが検出されたことから、 Cu_2S 、 $Cu_2(OH)_3Cl$ が生成したと考えられた。

4) 硫化物汚染水型の腐食である。

5) 腐食発生の過程として、フジツボの死滅→フジツボ殻内での軟体部の分解による溶存酸素の欠乏→嫌気的状態の発生→硫酸塩還元細菌の増殖→ S^{2-} の生成→周殻外層内側底盤縁辺部への S^{2-} の拡散→フジツボ下部をアノード、周殻外側をカソードとする局部電池の形成→アノード部に Cu_2S の生成、が考えられる。

第7章では、フジツボの付着防止方法として紫外線について検討した結果、以下の知見を得た。

1) 紫外線照射によって、フジツボ類幼生を死亡させることができた。

2) フジツボ類幼生の付着を防止するには、死亡させるよりも遥かに少ない照

射量でよい。

3) 紫外線を照射しても付着できた個体はその後の死亡率も少なく、成長にも影響を受けない。

4) ノープリウス幼生の抵抗力は豊富な給餌によって向上する。

5) 微量の紫外線照射は、ノープリウス幼生にストレス効果を与え、無照射よりもかえって付着が促進されることがある。

6) 大型付着生物の付着に対する紫外線照射の効果は次の通りである。

85 mW · sec / cm²で種類数は半減し、個体数は無照射の3.4%に激減する。

250 mW · sec / cm²では種類数の減少は85 mW · sec / cm²と変りないが、個体数は無照射の2.9%に減少する。

700 mW · sec / cm²では15種類中3種類に減少し、石灰質の殻を作るものは付着しなくなり、個体数は無照射の1.4%に減少する。

第8章では復水器管の汚れ係数の簡易測定法について検討し、以下の知見を得た。

1) 従来の蒸気加熱方式を電気加熱方式に変えることにより、はるかに簡便でかつ実用的に十分な精度の測定が可能であることを実証した。

2) 管外表面温度の測定値の再現性を保証するために、熱電対の取付け方法として次の方法を推奨した。

・素線径0.1 mmエナメル被覆クロメル・アルメル線を用いる。

・熱電対埋込み溝は管の周方向に深さ0.3 mm (チタン管) ~ 0.4 mm (アルミニウム黄銅管)、巾0.5 mm、長さ30 mmとし、温接点が溝長さの中心に位置するように置き、その上から外径0.57 mmの鉛線を加圧充填する。

3) 汚れた管と、同一管の洗浄後とを測定すれば、次式によって汚れ係数を算出することができる。

$$R_F = \pi D_i L \frac{T_{ow} - T_w}{Q} - \frac{T_{oo} - T_{wo}}{Q_o}$$

4) 管外表面温度の測定誤差に起因する R_F の誤差は $\pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度 (アルミニウム黄銅管) および $\pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度 (チタン管)、総合的に R_F の誤差はアルミニウム黄銅管の場合 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ 程度とみなされる。

第9章では、復水器管の内面の汚れのうちで極端に大きな熱抵抗を示す生物皮膜の構造と特性について検討し、以下の知見を得た。

1) 生物皮膜は1年間通水後には表面は平板状を呈し、あたかも内部構造を隠すために蓋をしたようでもあるが、拡大して観察すると、その表面には多数の穴が存在し、その穴が生物皮膜内への酸素と栄養の拡散を担っていることが分かる。

2) 生物皮膜には凍結乾燥時に生じたと思われる割れ目や末端部の主体部のめくれがあり、それを通して内部を見ると、生物皮膜は1年間通水後も糸状微生物を骨格として、それに粒子が付着して立体構造を構築しているが、内部の隙間は長時間通水によってやや少なくなっている。それには桿菌が分泌した細胞外分泌物によって桿菌群を包みこんで塊状に成長していることが寄与している。粒子としては約 $1\ \mu\text{m}$ の細菌が 1.0×10^5 個/mm以上と最も多く、数 μm の粘土鉱物は細菌の約 $1/10$ である。約 $10\ \mu\text{m}$ の原生動物は細菌の約 $1/10^4$ と粒径の増加につれて激減する。

隙間に充填している水が生物皮膜の主成分である。

生物皮膜は鉄筋コンクリートのビル（ただし床のぬけた）にたとえることができ、柱の鉄筋は糸状微生物、コンクリートは粘土鉱物および桿菌とその細胞外分泌物に相当する。そしてビルの空間に相当するところには水が充満している。

3) 生物皮膜の厚さは1年間通水後で $0.3 \sim 0.6\ \text{mm}$ の厚さ、熱伝導率は $1.0 \sim 1.6\ \text{kcal/m}^\circ\text{C}$ と算出される。

4) 生物皮膜を超音波分散させても、再び凝集する能力が強い。これは細胞外分泌物の凝集能力によるものと考えられる。

第10章では復水器管を運転しながら汚れを掃除できるSB洗浄について検討し、以下の知見を得た。

美浜発電所1号機から抜管したアルミニウム黄銅管を用いて4種類のボールについてキャラクターゼイションした結果、次のことが明らかになった。

1) 中硬質ボールは付着物のうち、生物皮膜成分をよりよく除去し、粘土鉱物をもよりよく除去し、水酸化鉄は濃縮させる。また、少数個のボール通過によって付着物は薄くなるが、緻密となるため極抵抗値を上昇させることが分かった。

2) 運転期間中、中硬質ボールでの洗浄回数が少なすぎて、取り残して硬質になってしまった水酸化鉄皮膜に対しては、その後同じ中硬質ボールを用い個数を増して繰り返し洗浄しても水酸化鉄皮膜は除去しきれず、熱貫流率の低下率を10%以下にまで回復させるのは不可能なことが判明した。

3) カーボランダムボールは腐食を発生させるおそれの大きいことを再確認したので、中硬質ボールで残留した付着物の除去にはグラニュレートボールが適し

ており、ポリッシングも付着物の性状等によっては検討する価値のあることが分かった。

4) グラニュレートボールは熱貫流率の回復はカーボランダムボールにほぼ匹敵しているが、ハイドロタルサイトを残存させるため、分極抵抗値の低下は小さく、安心して使用できる。

5) ポリッシングボールは中硬質ボールに代えて通常時に使用すると、汚れ抑制効果は中硬質ボールよりも優れており、ボールの値段を考慮してもメリットはある。

6) 今回の試験結果から、外径25.4mm、肉厚1.245mmアルミニウム黄銅管のボール洗浄の最適化に関して次の方法を推奨した。

- ・通常時、中硬質ボール26よりも25の方がやや伝熱性能の回復が良い。
- ・真空度低下時、カーボランダムボールは腐食発生の点で望ましくないので、伝熱性能の回復力がカーボランダムボールにほぼ匹敵し、しかも分極抵抗値の残存の大きいグラニュレートボールが適当である。グラニュレートボールの大きさとしては伝熱性能の回復が良く、磨耗のより小さい24を使用するのが良い。残留物の硬質化がそれほど進んでいない場合には、値段の安いポリッシングボール26の使用が妥当である。

第11章では、オンラインでリアルタイムに耐食性能と伝熱性能とをモニタすることができことが分かった。その結果、タイムラグなしに“最適状態”にもっていくためのアクションをとることができた。

復水器管の耐食性能のパラメータとしての分極抵抗値と伝熱性能のパラメータとしての管清浄度とを“窓”と称する最適範囲に制御できることが分かった。

本システムは実機に適用可能であり、復水器性能を改善し、復水器の信頼性を向上させ、復水器管の寿命を延し、最終的には発電所の運転経費を低減させることができる。

本研究に関連する著者の発表論文

関連論文

- (1) 川辺允志、生島保一、飯島訓司、佐藤史郎、永田公二、山内重徳
「復水器管の障害要因とその対策」
1976年、火力原子力発電、27巻、P.569
(本論文の第2章と関連)
- (2) 川辺允志、生島保一、飯島訓司、佐藤史郎、永田公二、山内重徳
「アルミニウム黄銅復水器管の初期皮膜最適育成法」
1978年火力原子力発電、29巻、P.679
(本論文の第3章と関連)
- (3) 和田博征、豊永弘典、野中孝純、重松快哉、小汐政明、川辺允志
「アルミニウム黄銅管初期皮膜の損傷と修復〔その1〕初期皮膜育成の適正化」
1997年、火力原子力発電、49巻、P.63
(本論文の第5章と関連)
- (4) 川辺允志、永田公二、須藤久治、田部善一、加戸隆介、橘高二郎
「アルミニウム黄銅復水器管のフジツボ付着下の粒界腐食」
1988年、防食技術、37巻、P.131
(本論文の第6章と関連)
- (5) Masayuki Hori, Shougo Nagayama, Atsushi Kawabe, Keiji Yamashita,
Influence of UV-Irradiation on the Nauplius Larval of the Barnacle
Chthamalus sp.]
1990年、Denki Kagaku, 58巻、P.629
(本論文の第7章と関連)
- (6) M. Hori, S. Nagayama, A. Kawabe, K. Yamashita
「Influence of Ultraviolet Irradiation on the Larvae of Barnacles」
1992年、8 Biodeterioration, 466
(本論文の第7章と関連)
- (7) 藤井哲、新里寛英、川辺允志、小山輝男、渡辺義明
「復水引抜器管の内面汚れ係数簡易測定法」
1990年、日本機械学会論文集（B編）、56巻、P.101
(本論文の第8章と関連)
- (8) K. Shinzato, T. Koyama, Y. Watanabe, A. Kawabe, T. Fujii
「A Simple Method for Measuring Fouling Resistance inside a

removed Condenser Tube by Radiant Heating]1990年、Condenser and Condensation, P.293

(本論文の第8章と関連)

(9) 川辺允志、熊田誠

「復水器管に形成される生物皮膜の構造と性状」

1999、火力原子力発電(50巻、P.1457)

(本論文の第9章と関連)

(10) Atsushi Kawabe

「Structure and Properties of Biofilms formed by flowing Seawater」

1996年 Condenser Technology Conference, p.17-2

(本論文の第9章と関連)

(11) Atsushi Kawabe, Norio Matsushita, Takazumi Nonaka

「Attached Bacteria on various Substrates in flowing Seawater」

1996年、Condenser Technology Conference, p.17-7

(本論文の第9章と関連)

(12) 石丸晴夫、久保田清吾、加佐原芳宏、菅原巧、菅原敏一、川辺允志

「アルミニウム黄銅復水器管洗浄ボールのキャラクタリゼーションとボール洗浄の最適化」

1997年、火力原子力発電、48巻、P.140, P.304

(本論文の第10章と関連)

(13) Haruo Ishimaru, Seigo Kubota, Shuji Shiota, Yoshihiro Kasahara, Isao Sugawara, Atsushi Kawabe

「Characterization of various Sponge Balls for Aluminium Brass Tubes」1996年、Condenser Technology Conference, p.17-9

(本論文の第10章と関連)

参考論文

(1) 佃 俊雄、川辺允志

「復水器問題の変遷と課題」

1974年、火力原子力発電、25巻、P.985

(本論文の第1章と関連)

謝 辞

本論文は山口大学工学部熊田誠教授の御指導のもとに作成されたものであります。本論文を結ぶにあたり、研究を始めて以来終始丁寧な御指導とご鞭撻を賜りました熊田誠教授に対し喪心より深厚なる謝意を表します。

また本論文をまとめるに際し、副査をお引受け下さり、また本論文に対するご検討と多くの有益なご教授を賜りました、山口大学工学部、大坂英雄教授、宮本政英教授、山本修一教授、小淵茂寿助教授に心から感謝し、お礼申し上げます。

本研究にあたりご協力を賜った元九州大学藤井哲教授、住友軽金属工業の佐藤史郎氏、永田公二氏、田部善一氏を始めとする関係各位、古河電気工業の西島直道氏、磯部剛氏を始めとする関係各位、姫路気象の小汐政明氏、山下桂司氏を始めとする関係各位、四国総合研究所の野中孝純氏を始めとする関係各位、関西電力の生島保一氏、飯島訓司氏を始めとする関係各位、に心から感謝の意を表します。

