

加熱炉スキッド長寿命化のための環水水質設計

Designing Water Quality at Circulatory Cooling System for Extending Useful Life of Reheating Furnace Skid Pipe

久保 貴則 KUBO Takanori JFE スチール 西日本製鉄所(倉敷地区) 設備部 熱延設備室 主任部員(副課長)

要旨

開放循環式冷却システムにおける各水質項目や流速、水温などの使用環境条件が、加熱炉スキッドパイプの腐食現象に与える影響を実験により評価し、低リスクで循環システムを運用する方策を提案する。また、倉敷地区熱延工場において実施した加熱炉冷却水の水質改善結果を報告する。

Abstract:

Influence of quality, flow velocity and temperature, of water on corrosion for skid pipe of reheating furnace was evaluated, and the way to operate the open circulatory cooling water system at low risk is proposed. Improvement result of cooling water quality in reheating furnace of hot rolling mill at Kurashiki is reported.

1. はじめに

倉敷地区熱延工場では、腐食に由来する加熱炉スキッドパイプの水漏れや閉塞トラブルが、他地区の熱延工場と比較して頻繁に発生しているため、腐食現象を解明し改善を図った。

2. スキッドパイプ腐食現象の実験的解明

2.1 スキッドパイプ腐食発生状況

熱延工場にて発生した、付着物により内部閉塞したスキッドパイプの例を写真1に、閉塞を引き起こした付着物の主成分分析結果を表1に示す。また、熱延工場と他工場のスキッドパイプの腐食速度比較を図1に、各工場における水質値と流速を表2に示す。スキッドパイプ付着物の主成分は酸化鉄であり、熱延工場冷却水内の浮遊鉄分が少ないことから、パイプは配管自身の腐食生成物が肥大化し閉塞したと判断できる。また各工場の循環冷却水は同一水源の工水を用いているが、腐食速度には大きな差が発生していた。



写真1 スキッド内部閉塞状況
Photo 1 Blockage of the skid pipe

用いているが、腐食速度には大きな差が発生していた。

2.2 腐食試験

2.2.1 試験装置および試験方法

工場間の腐食速度差に影響を与える因子を特定するため、腐食試験を行った。試験装置を図2に、試験条件を表3に示す。試験期間中、浸漬固定状態にした試験片に対し攪拌機で試料水に設定流速を与え、恒温水槽で温度を管理した。

表1 スキッド付着物主成分分析結果

Table 1 Result of component analysis of adhered material in skid pipe

XRD analysis of adhered material (%)	
FeO	2.6
Fe ₂ O ₃	3.2
Fe ₃ O ₄	82.1
FeOOH	11.4
CaCO ₃	0.9

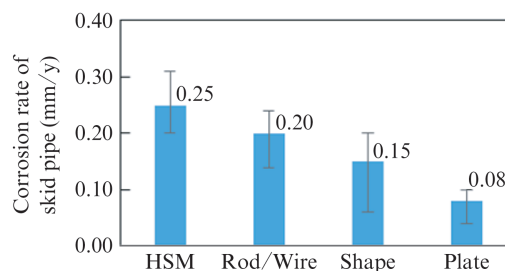


図1 倉敷1次ミルスキッドパイプ腐食速度比較
Fig. 1 Corrosion rate comparison among mills in Kurashiki

表2 スキッド冷却水水質および冷却水使用環境

Table 2 Water quality and operating conditions at mills in Kurashiki

	Water quality items						Operating conditions	
	pH (@20°C)	M-alkalinity (ppm)	Ca hardness (ppm)	Suspended solids (ppm)	Langelier's index (@50°C)	[Cl-] (ppm)	Flow velocity (m/s)	Water temperature @exit (°C)
HSM	7.3	31	46	3	-0.9	28	0.21	48.0
Rod/Wire	7.2	22	47	5	-1.2	62	0.23	36.9
Shape	7.7	38	76	5	-0.1	279	0.09	41.9
Plate	7.2	40	117	4	-0.5	177	0.10	36.7
Raw water	7.4	40	36	1	-0.8	6	—	—

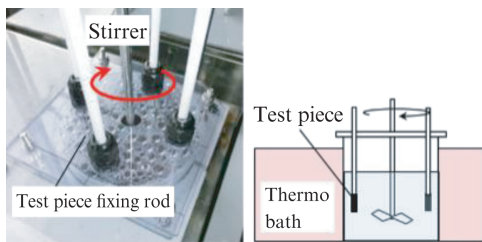


図2 試験装置

Fig. 2 Experimental equipment

表3 試験条件

Table 3 Experimental condition

Sample water	Circulatory cooling water of each mill
Flow velocity V	0, 0.3, 0.6 (m/s)
Water temperature T	30, 50 (°C)
Experimental period	2 (days)
Test piece	Carbon steel (SS400)

試験前後で各試験片の重量を測定し、腐食減量から平均腐食速度 (MDD: $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$) を得た。

2.2.2 試験結果 I (水質影響—塩化物イオン)

塩素イオンが腐食速度に与える影響を図3に示す。図3において縦軸は比腐食速度を示す。比腐食速度は各試験で得られたMDDに対し、「工水, $V=0 \text{ m/s}$, $T=50^\circ\text{C}$ 」の試験条件におけるMDDを除して得た。また横軸は塩化物イオン濃度を示す。

図3から、腐食速度に対する塩化物イオン濃度の影響が、流速条件により変化していることがわかる。高流速条件 ($V=0.6 \text{ m/s}$) では塩化物イオン濃度の上昇に伴い、腐食速度が速くなる傾向を示した。一方、低流速条件 ($V \leq 0.3 \text{ m/s}$) では塩化物イオン濃度は腐食速度に影響を与えなかった。

流速条件による腐食現象の違いは、塩化物イオンの酸化皮膜破壊効果によるものと考えられる。

木下ら¹⁾によると流速が 0.5 m/s を超える環境下においては、塩化物イオン濃度が高いほど腐食速度が速くなる。

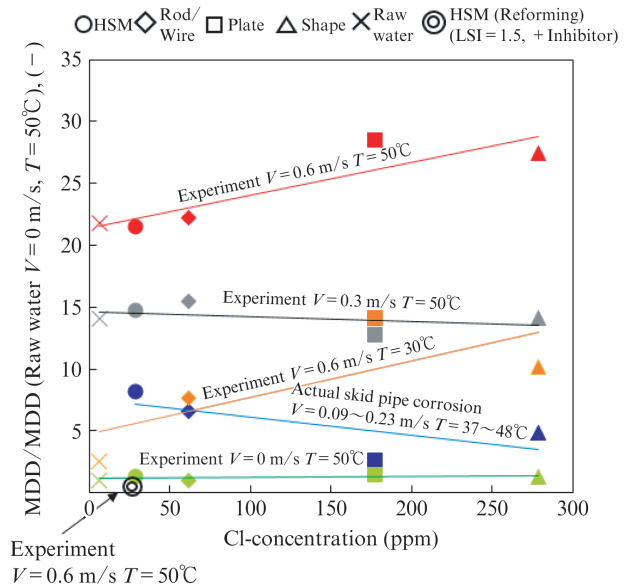


図3 試験結果 I (塩化物イオン影響)

Fig. 3 Result I (effect of Cl ion)

これは流速が 0.5 m/s を超えると鉄面に供給される溶存酸素が豊富となり、緻密な酸化皮膜が形成され自己防食効果が働くが、塩化物イオン濃度が高い場合には形成された微細な酸化皮膜が破壊され、安定して被膜形成が維持できないためである。このことから、高流速環境下においては、塩化物イオン濃度が腐食速度に大きな影響を与えるといえる。

一方実機スキッドパイプの腐食環境を考えると、各工場の流速は 0.3 m/s 以下のため、図3より塩素イオン濃度は実機腐食速度に大きな影響を与えていないと考えられる。

2.2.3 試験結果 II (水質影響—LSI および防食剤)

LSI (Langelier stability index) および防食剤が腐食速度に与える影響を図4に示す。LSIとは水中の炭酸カルシウム安定性を示す指数である。LSI > 0 の場合、水は飽和状態にあり固体の炭酸カルシウムが析出しやすい。一方LSI < 0 の場合、水は未飽和状態にあり固体の炭酸カルシウムは析出しにくい。

図4より、実機の腐食速度とLSIの間には弱い負の相関

関係がみられるが、実機環境に近い「 $V=0.3\text{ m/s}$, $T=50^\circ\text{C}$ 」の試験条件においては腐食速度に明確な差がみられなかった。このことから、負の相関はLSI以外の他因子の影響によるものが大きいと考えられる。また「 $V=0.6\text{ m/s}$, $T=50^\circ\text{C}$ 」の試験条件において厚板・形鋼の試料水で腐食速度が速くなっているのは、2.2.2項で述べた塩化物イオンの酸化皮膜破壊効果の影響によるものである。

一方、硝酸カルシウム四水和物を添加しLSIを大きく+領域に調質した工水(図4②③)において、腐食速度は大幅な低下傾向を示した。写真2に腐食試験後の試験片表面状態の比較を示す。試験片表面に炭酸カルシウムの析出が確認できたことから、腐食速度の低下はカルシウム被膜形成による環境遮断効果によるものと考えられる。また、防食剤添加を行った試料水においては環境遮断効果がより強力になり、腐食はほとんど進行しなかった(図4④)。

2.2.4 試験結果III (環境影響—冷却水流速・水温)

流速が腐食速度に与える影響を図5に示す。流速及び水温の上昇に伴い腐食速度は大幅に速くなった。この結果は、鉄表面に供給される溶存酸素量の変化に起因するものである。

図6に鉄面における溶存酸素の拡散状態を示す。宮坂ら²⁾によると、鉄面における溶存酸素が未飽和である流速0.5 m/s以下の領域には、腐食速度は溶存酸素供給量に律

速される。これは、鉄の酸化還元反応の速度が酸素拡散速度より著しく速いためである。

フィックの拡散法則を式(1)に、酸素の水中での拡散係数 D を式(2)に示す。

$$J=DC/\delta \dots\dots\dots (1)$$

$$D=2.04 \times 10^{-9} (1.04)^{T-20} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 J は溶存酸素供給量、 C は溶存酸素濃度、 δ は拡散境界層、 T は水温である。

流速が速くなると拡散境界層 δ は薄くなり、水温 T が高くなると拡散係数 D は増加する。結果として、溶存酸素供給量 J は増加し腐食速度は増加する。

実機スキッドパイプの冷却水流速は、溶存酸素供給量に律速される領域にあり、腐食速度は流速および水温と相関関係がある。一方、防食剤添加を行った試料水は、高流速・

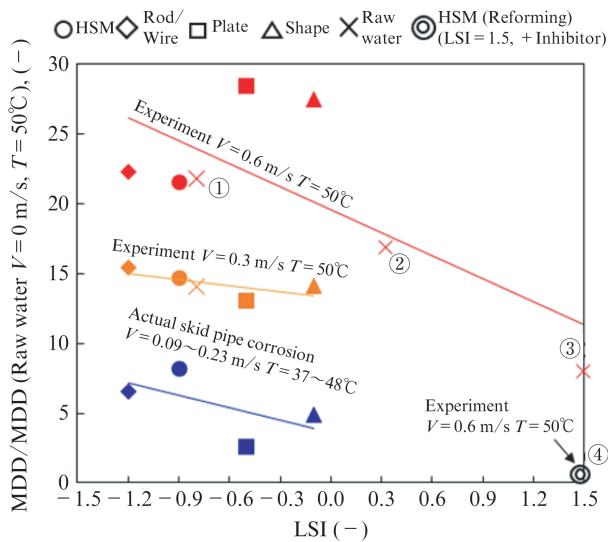


図4 試験結果II (LSIおよび防食剤影響)
Fig. 4 Result II (effect of LSI and inhibitor)



写真2 試験後試験片 (図4内の①~④に対応)

Photo 2 Appearance of test pieces (Each number corresponds to ① to ④ in Fig. 4)

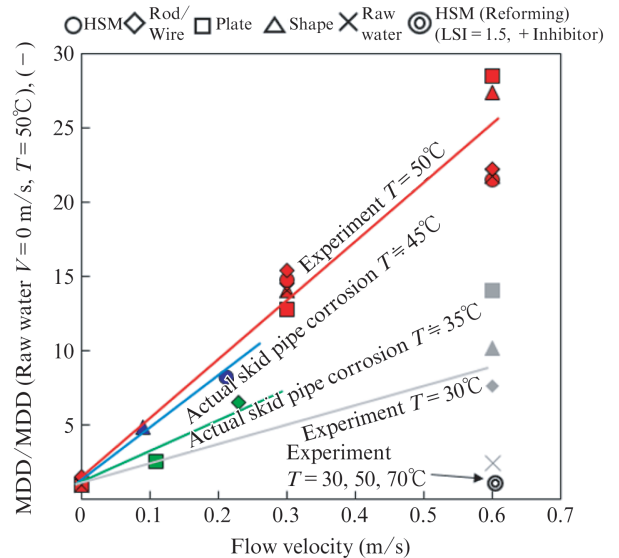


図5 試験結果III (流速および水温影響)
Fig. 5 Result III (effect of flow velocity and water temperature)

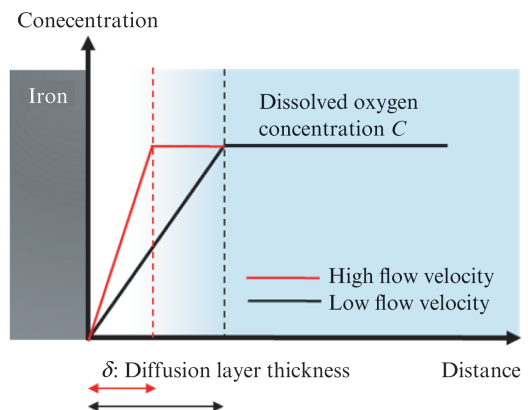


図6 鉄面における溶存酸素の拡散状態
Fig. 6 State of dissolved oxygen diffusion on steel surface

高水温条件下においても腐食がほとんど進行しなかった。

3. 倉敷熱延加熱炉スキッドパイプ冷却水の改善

実験結果をもとに、倉敷熱延加熱炉循環冷却水を下記のとおり改善した。

(1) LSI を-0.9 から 1.5 に調質

この時、炭酸カルシウム析出による閉塞リスクを避けるため、カルシウム分散剤を添加した。

(2) 循環冷却水に防食薬剤を添加

改善の前後でテストピースを実機スキッドパイプに各2週間設置し、腐食速度を比較した。

結果を写真3に示す。上記対策により、熱延工場における腐食速度を従来の100分の1以下に低減することができた。

4. 結言

開放循環式冷却システムにおける主要水質項目や使用環境条件（流速・水温）が加熱炉スキッドパイプの腐食現象に与える影響を実験により解明した。また倉敷地区熱延工場における冷却水を改善し、腐食環境を変化させた。このことにより、以下の所見を得た。

(1) 倉敷1次ミルスキッドパイプにおける腐食速度の差は主に流速および水温の差により生じていた。これは実機スキッドパイプの冷却水流速が0.5 m/sより遅く、腐食速度が溶存酸素供給量に律速される領域で腐食が発生しているためである。

(2) LSIを上昇させるか防食剤を添加することにより防食被膜を形成させ、環境遮断による腐食抑制が可能となる。

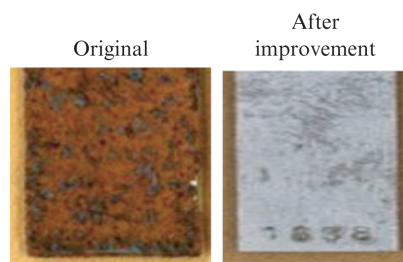


写真3 試験片外観（実機腐食試験結果）

Photo 3 Appearance of test pieces after 2 weeks of corrosion test under actual environment

- (3) 塩化物イオン濃度が高くかつ高流速の場合は、腐食速度が速くなる。
- (4) 倉敷地区熱延工場加熱炉スキッドパイプ冷却水の改善を実施した結果、腐食速度は従来冷却水使用時の100分の1以下に低減することができた。

参考文献

- 1) 木下和夫, 市川克弘, 北嶋宣光. 塩素イオンを含む流動水中におけるポンプ用材料の腐食. 防食技術. 1983, vol. 32, no. 1, p. 31-36.
- 2) 宮坂松甫. 腐食の基礎と海水腐食の特徴. 腐食センターニュース. 2013, no. 64, p. 1-7.



久保 貴則