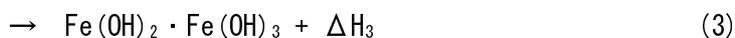


カイロ用の鉄さび反応の話と火力発電設備における硫酸露点腐食

1. カイロの腐食発熱反応

鉄は水中の酸素、水と反応して、下記のさびを生成し、その時に発熱する（ ΔH : 発熱量）。カイロが実用的な暖房効果を発揮するためには、水の量が極端に少なく、酸素量が極端に大きくなければならない。酸素吸着剤に活性炭を利用する。

カイロの発熱反応式は（1）～（3）が進行する。



上記の三式は、いずれも鉄さびが発生すると同時に発熱する。すなわちカイロの温もりが発揮される。実際にサビが発生しているかどうか、使用直後のカイロを調べると、数の鉄の赤さびが生成していることが分かった(2021. 12. 18)。



図1. カイロに発生する鉄さび

日本経済新聞に掲載されたカイロの発熱メカニズムを下図に示す（2021.12.11 日経新聞）



図2. カイロの発熱メカニズム（2021.12.11 日経新聞）

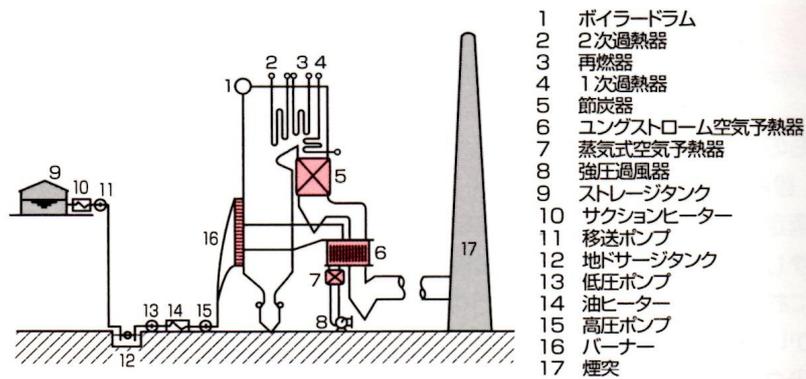
2. 火力発電所における空気予熱器の硫酸露点腐食における活性炭の役割

長野博夫博士論文：低合金鋼の劉さん露点腐食に関する研究、京都大学提出(1975.5)

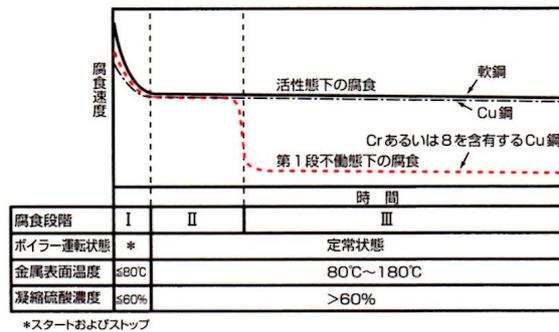
最近のカイロは活性炭を酸素の吸収・発生源としてうまく活用しています。一方、鋼の腐食機構解明において、活性炭の役割に注目した論文をご紹介します。もう、46年前の博士論文にさかのぼります。

下図の重油専焼ボイラーの鋼製空気予熱器において、硫酸露点腐食が生じます。硫酸露点腐食過程は、時間に対してⅠ、Ⅱ、Ⅲの過程に従い進行し、腐食速度は主に第三段階の高濃度硫酸、60℃～180℃の条件で決まります。微量のCu-Cr含有鋼の高耐食性の理由を次頁に示すように、硫酸中に活性炭の性質を有する未燃炭素が大量に存在し、活性炭表面の酸素によりCu-Cr鋼の不動態化を促進します。

[1] ボイラーの概略図



[2] 硫酸露点腐食の機構



長野博夫, 松村昌信: 最新さびの基本の仕組み 腐食の常識「第2版」、秀和システム (2016.7.15)

実験結果で次の事柄が明確にされた。

- (1) ボイラ低温部の金属表面に凝縮する硫酸の濃度は、ほぼ $H_2SO_4-H_2O$ の気液平衡図に従う。実際は、未燃炭素が多量に存在するために、 $H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2SO_4$ の反応が未燃炭素によって触媒酸化されて進行す

10)
るので、いくらか濃くなる傾向がある。

(2) この未燃炭素は活性炭の性質を有し、腐食機構上、市販の活性炭と同じ作用をする。110℃の65～85%硫酸-活性炭混合物中では、70%ないし75%硫酸混合物中で各鋼の腐食速度は最小になり、鋼種間の耐食性の差はほとんどない。

しかし、80%ないし85%硫酸-活性炭混合物中では、CrあるいはB含有の耐食鋼の腐食速度は著しく低い。これは第1段の不働態化が起るためである。

(3) 活性炭の働きは、主に、溶出 Fe^{2+} イオンを触媒酸化して Fe^{3+} イオンにすることによって、耐食鋼が不働態化するのを容易にする。軟鋼あるいはCu鋼などは80%以上の濃度の硫酸中では不働態化し難い。

(4) 従来、比較的Cr含有量の高い鋼に関してのアノード分極曲線の測定例^{9),11)}はあるが、実用的な見地から低合金鋼のアノード分極挙動を検討したのはこれがはじめてではないかと思われる。この結果によると、110℃の80%ないし85%硫酸中において、耐硫酸露点腐食性のすぐれる鋼の第1段の不働態保持電流密度は他の非耐食鋼に比較してかなり小さい。

以上のデータに基づいて、鋼の硫酸露点腐食の機構を考えると図3-16のようになる。すなわち、硫酸露点腐食は3段階の過程に従って進行する。

以上