



Title	酸性流動水中の鐵の腐蝕と物質移動
Author(s)	久保田, 宏; Kubota, Hiroshi; 柏谷, 惠一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 9, 148-153
Issue Date	1953-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40524
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_148-153.pdf



酸性流動水中の鐵の腐蝕と物質移動

久保田 宏

柏谷 惠一

(昭和28年9月30日受理)

Mass Transfer Rate of Oxygen in the Corrosion of Iron by Acidic Solution

Hiroshi KUBOTA

Keiichi KASHIWAYA

Abstract

It was measured the corrosion rate of mild steel by running acidic solution in the steel pipe. As it was known that the diffusion rate of dissolved oxygen to metal surface was rate determining, the mass transfer equation was formulated as follows in considering the transfer coefficient of oxygen and other physical constants,;

$$\frac{kd}{D} = 0.018 (\text{Re})^{0.83} (\text{Sc})^{0.3}$$

§ 1. 序

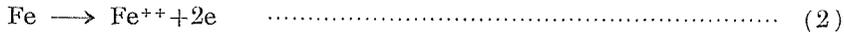
酸性水中での鐵の腐蝕は特に流動条件下で著しく進行することが知られているが、著者の一人は先に¹⁾これを定量的に知るために軟鋼の回轉体について、その溶解速度、分極特性等の測定を行い、この溶解反應の速度は鐵の反應表面への酸素の擴散速度によつて支配されることを確め、さらに回轉速度及び諸條件と溶解の際の酸素の擴散速度との間の關係を表わす物質移動の表式として

$$\frac{kd}{D} = 0.35 (\text{Re})^{0.62} (\text{Pr})^{0.3} \dots\dots\dots (1)$$

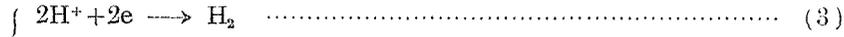
を得たが、これをさらに實用的な見地から軟鋼管内を流動する酸性水による管内壁の腐蝕の場合について擴張し、上記同様の表式化を行つた。得られた結果は腐蝕の速度を定量的に豫測させ得るとともに、このような条件下における電解防蝕の所要電流の算定に使用し得るものである。

§ 2. 鐵の腐蝕溶解の理論

酸性水中の鐵の腐蝕溶解機構については、著者らの研究室における幾つかの研究發表¹⁾²⁾があるが、その大要を略記すると水溶液中での鐵の腐蝕溶解は電氣化學的に進行し、その金屬表面に局部電池を考え、その電池のアノードにおける鐵の溶解反應



カソードでの H^+ の放電



が直列に起ると考えられる。これらのうち流動条件下では酸の濃度大とならない限り、(3)の反応は(4)の反応に比し、速度が小さいことが実験的に知られており、¹⁾ 且全体の反応の速度は(4)の反応の酸素の金属面への拡散速度によつて支配されることが立證されている。

従つてこのような条件下における鉄の溶解速度を r とすれば、鉄 1モルの溶解にさいして $\frac{1}{2}$ モルの酸素が消費されねばならないから

$$r/2 = k(C - C_0) \quad \dots\dots\dots (5)$$

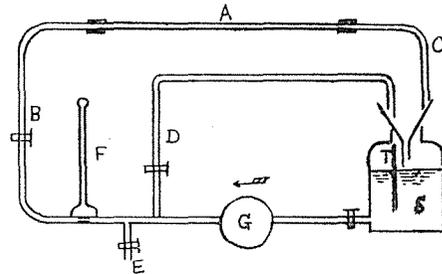
なる速度式が成立する。ここに k は酸素の拡散による金属表面への境界膜内の物質移動係数、 C 、 C_0 は酸素の流体本体内及び金属表面濃度。

鉄の腐蝕速度 r と流体内酸素濃度 C が判れば物質移動係数 k が計算出来る。

§ 3. 実験装置と方法

実験装置は第1圖に示した。腐蝕試料管 A は内径 0.905 cm 及び 1.259 cm、長さ 1 m の平滑軟鋼管で、ギャポンプ G は ベークライト製、D のバイパス部のコックによつて流量を調節する。装置の各部はガラス製で、接合部にはビニール管を用いた。

試料軟鋼管は使用に當り鹽酸で洗滌、後充分蒸留水で洗滌して用いた。毎回 5ℓ の蒸留水から調整した稀薄硫酸溶液を S に入れて、これをギャポンプ G で循環させた。恒温槽を使用しなかつたため、温度の上昇を避けることは出来なかつたが、初期と終期におけるその差は、 2°C 以内で結果の整理には算術平均温度を用いた。溶液中に溶出して來た鉄の量を一定時間毎に分析することによつて腐蝕速度を求めたが、分析はロダンアンモニウムによる比色法を採用した。



第1圖 実験装置圖

- A: 試料軟鋼管
- B, C: 導管 (ガラス管若しくはビニール管)
- D: バイパス管
- F: 流量計
- S: 腐蝕液槽
- E: 殘液取出口
- G: ベークライト製ギャポンプ
- T: 温度計

§ 4. 実験結果とその解析

1) 使用腐蝕液

A: 0.01 N- H_2SO_4 , B: 0.005 N- H_2SO_4 , C: 0.001 N- H_2SO_4 .

2) 諸物理恒數

溶液中の酸素の溶解度,³⁾ 溶液の密度,⁴⁾ 粘度,⁴⁾ 及び酸素の擴散係數⁵⁾ 等の値は夫々 3), 4), 5) 等によつたが, 溶液中の H₂SO₄ 濃度が小さいのでこの影響は無視した。酸素の擴散係數の溫度變化は Stokes-Einstein の式によれば,

$$F = \frac{T}{\mu D} \dots\dots\dots (6)$$

従つて

$$D = \frac{t+273}{F \cdot \mu} \dots\dots\dots (7)$$

D が擴散係數, cm²/sec, μ は粘度, gr/cm·sec, F は恒數で Kolthoff 及び Miller⁶⁾ による F=1.28×10⁷ の値を取つた。

諸物理恒數値を各溫度に對して表示したのが第1表である。

第1表 諸物理恒數

溫度 °C	密度 gr/cm ³	粘度 gr/cm·sec	酸素飽和 溶解度 gr-mol/cm ³	擴散係數 cm ² /sec
		×10 ⁻³		×10 ⁻⁵
10	0.9997	1.3097	3.56×10 ⁻⁷	1.69
11	0.9996	1.2735		1.74
12	0.9995	1.2390		1.80
13	0.9994	1.206		1.85
14	0.9992	1.174		1.91
15	0.9991	1.144	3.17×10 ⁻⁷	1.96
16	0.9989	1.115		2.02
17	0.9988	1.087		2.08
18	0.9986	1.060		2.14
19	0.9984	1.034		2.21
20	0.9982	1.008	2.905×10 ⁻⁷	2.27

3) 實驗結果

實驗結果の1例を第2圖に示した。この直線の傾斜から腐蝕速度が計算出来る。腐蝕速度と各條件と對應を一括して第2表に表示した。

4) 結果の解析

實驗結果は傳熱式とのアナロジーから提出された一般に用いられる無次元式,

$$\frac{kd}{D} = a \left(\frac{du\rho}{\mu} \right)^m \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^n \dots\dots\dots (8)$$

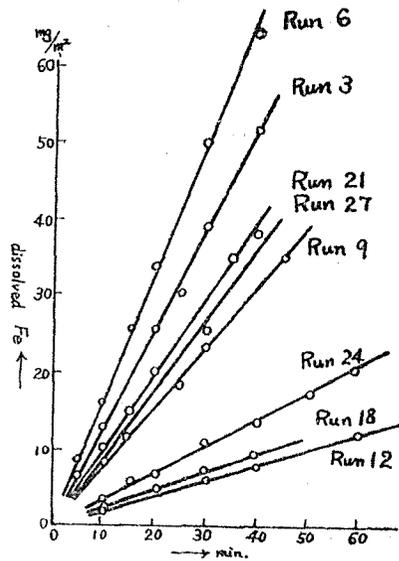
第2表 實驗結果

Run No.	流量 cc/sec	平均溫度 °C	溶解速度 mg/hr.cm ²	溶解速度 gr-mol/ sec.cm ²
A. 内徑 0.905 cm, 溶解液 0.01 N-H ₂ SO ₄				
			×10 ⁻²	×10 ⁻¹⁰
1	88.3	15.0	81.3	40.4
2	67.6	15.0	64.6	32.1
3	57.0	15.8	77.1	37.2
4	41.3	14.4	45.9	22.8
5	49.0	15.3	47.9	23.9
6	76.3	19.7	96.6	48.2
7	37.4	15.0	115.2	57.3
8	23.3	17.0	36.85	18.3
B. 内徑 0.905 cm, 溶解液 0.001 N-H ₂ SO ₄				
9	44.5	15.9	47.3	23.6
10	11.2	19.8	14.6	72.5
11	18.3	20.0	17.7	88.1
12	8.7	20.0	12.0	59.7
13	20.2	16.0	19.25	95.7
14	105.5	15.0	121.0	60.0
15	77.8	14.1	85.4	42.5
19	55.1	12.9	57.3	28.5
17	28.0	16.3	36.5	18.2
18	13.6	16.3	15.1	7.55
19	16.6	18.0	16.7	8.35
C. 内徑 1.259 cm, 溶解液 0.005 N-H ₂ SO ₄				
20	45.6	15.8	29.2	14.54
21	113.7	16.9	59.3	29.5
22	18.2	16.0	9.87	4.91
23	28.0	15.1	15.95	7.93
24	34.0	15.4	20.87	10.4
25	30.5	15.9	20.5	10.2
D. 内徑 1.259 cm, 溶解液 0.01 N-H ₂ SO ₄				
26	75.8	12.9	40.2	14.95
27	90.0	15.4	50.1	19.95

を用いて整理した。ここに k は物質移動係数, cm/sec で, この場合の溶液本体と金属表面の間の境界膜内酸素の拡散の物質移動係数は (5) 式より計算した。(5) 式の計算において表面反応の速度大として C_0 は 0 と取り, C の値には酸素の飽和濃度を取つた。 d は管の直径, cm, D は酸素の溶液内拡散速度, cm²/sec, u は流体管内線

第 3 表 実験結果の解析

Run No.	u cm/sec	Re	k cm/sec	$\frac{kd}{D}$	Sc	$\frac{kd}{D}$ (Sc) ^{0.3}
A. 内径 0.905 cm, 溶解液 0.01 N-H ₂ SO ₄						
1	137.6	10.86	6.375	294.5	582	43.6
2	105.4	8.32	5.075	234.5	582	34.8
3	88.8	7.205	6.00	267.5	557	40.2
4	64.3	5.00	3.55	166.5	600	24.5
5	76.3	6.075	3.78	173.0	572	25.8
6	118.9	10.60	8.21	330.0	471	52.1
7	151.7	11.97	9.08	419	582	62.1
8	36.3	3.02	3.01	731	520	20.1
B. 内径 0.905 cm, 溶解液 0.001 N-H ₂ SO ₄						
9	69.3	5.605	3.63	171	554	25.9
10	17.45	1.556	1.24	49.7	449	7.97
11	28.5	2.63	1.52	60.5	444	9.72
12	13.5	1.21	1.03	45.3	444	7.29
13	31.5	2.55	1.545	69.2	552	10.41
14	164.5	12.70	9.50	438.5	582	65.0
15	121.2	9.35	6.57	311.5	611	45.4
16	85.9	6.41	4.275	210.3	654	30.2
17	43.7	3.56	2.93	130.0	542	19.65
18	21.2	1.73	1.24	54.0	542	8.17
19	25.9	2.20	1.394	59.0	495	9.20
C. 内径 1.259 cm, 溶解液 0.005 N-H ₂ SO ₄						
20	36.6	4.11	2.34	147.0	557	22.1
21	91.2	10.52	4.595	279.5	526	42.6
22	14.6	1.65	0.792	49.4	552	7.4
23	22.5	2.47	1.29	80.5	578	11.94
24	27.3	3.03	1.61	105.5	569	15.75
25	24.5	2.76	1.64	103.0	554	15.60
D. 内径 1.259 cm, 溶解液 0.01 N-H ₂ SO ₄						
26	60.9	6.33	2.99	205.0	654	29.4
27	72.3	8.01	3.97	252.5	569	37.7

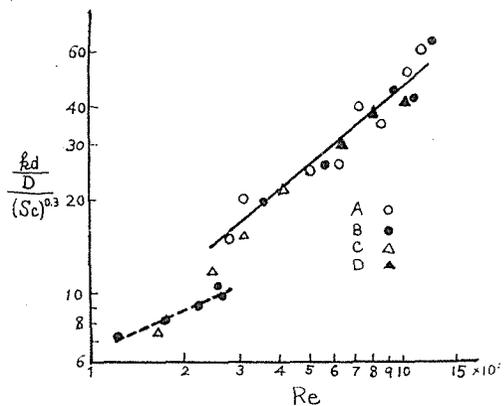


第 2 圖 実験結果の一例

速度 cm/sec, μ は流体粘度, ρ は密度を夫々表わす。又 a, m, n は常数である。

(8) 式の左邊は傳熱のさいの Nusselt's 數に對應するもの, 右邊の第一項は Reynolds's 數, 第二項は Schmidt's 數と呼ばれる。

第 3 表に (8) 式による実験結果の整理の計算値を示した。これを圖示したのが第 3 圖であるが, Schmidt's 數の指數は回轉



第 3 圖 $Re: \frac{kd}{D} (Sc)^{0.3}$

体の場合同様に $n=0.3$ として與えて $\frac{kd}{D} / (\text{Sc})^{0.3}$ 對 Re の關係を示した。圖から常數項 a , 及び Re の指數 m が決定され, 混流域において (8) 式に對應するものとして

$$\frac{kd}{D} = 0.018 (\text{Re})^{0.83} (\text{Sc})^{0.3} \quad \dots\dots\dots (9)$$

なる表式が與えられた。

尙層流部分に對してはデータが不足であるが, 大略 $(\text{Re})^{0.4}$ に比例することが知られた。

§ 5. 検 討

管内壁と管内流体の間の物質移動の關係を取扱つたデータとしては, 内田氏ら⁷⁾ のアンモニア性第二銅溶液中の銅の溶解の實驗があり, その關係を

$$kd = 0.000025 (\text{Re})^{0.79} \quad \dots\dots\dots (10)$$

で表わしている。また Lin ら⁸⁾ は擴散支配の電解酸化還元反應の限界電流から二重管の場合に對して

$$\frac{kd}{D} = 0.046 (\text{Re})^{0.8} (\text{Sc})^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

を導いている。

また流体が氣體の場合には濡壁塔の蒸發に對する幾つかの報告があり, Gillant-Sherwood⁹⁾ によれば

$$\frac{kd}{D} = 0.023 (\text{Re})^{0.83} (\text{Sc})^{0.41} \quad \dots\dots\dots (12)$$

が與えられている。

因みに熱傳導の場合の Dittus-Boetter の式は¹⁰⁾

$$\frac{hD}{kg} = 0.023 (\text{Re})^{0.8} (\text{Pr})^{0.3-0.4} \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここに h は境膜傳熱係數, k cal/kg °C, d は管の内徑, m , kg は流体の平均熱傳導率, kcal/m. hr. °C, Pr は Prandtl's 數と呼ばれる數で Sc に對應する。

これらの表式に比較して本研究の結果はかなりよい一致を示している。

§ 6. 總 括

鋼管内を流動する酸性水溶液による管内壁の腐蝕速度を種々の流速で定量的に求め, その結果を酸素の擴散による物質移動によつて纏め,

$$\frac{kd}{D} = 0.018 (\text{Re})^{0.83} (\text{Sc})^{0.3}$$

なる無次元式による表式化を行つた。

附記：本実験實施に當り御指導賜つた岡本教授に厚く謝意をささげる。なお本研究は文部省科學研究費によつた。

文 献

- 1) 岡本, 久保田: 電氣化學投稿中.
- 2) 岡本, 永山, 久保田: 同 上.
- 3) Perry: Chemical Engineers' Handbook.
- 4) International Critical Table.
- 5) Wilke, C. R.: Chem. Eng. Progress, **45**, 218 (1949).
- 6) Kolthoff & Miller: J. Am. Chem. Soc., **63**, 1013 (1941).
- 7) 内田, 中山: 工化誌, 昭 8, **36**, 1538 (1933).
- 8) Lin, Denton, Gaskill & Putam: Ind. Eng. Chem., **43**, 2136 (1951).
- 9) Gilland & Sherwood: *ibid.*, **26**, 516 (1934).
- 10) McAdams "Heat Transmission", p. 165 等参照.