

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 公開講演会
Salt & Seawater Science Seminar 2018

塩づくりと錆び

Contents

1. なぜ金属は腐食するのか？
大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授 井上博之
2. 塩づくりにおける腐食対策と課題
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 主任研究員 中村彰夫
3. 海水総合研究所における腐食防食技術開発の現状
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 研究員 中島聖珠

協賛：一般社団法人日本塩工業会，全国輸入塩協会，日本特殊製法塩協会，
一般社団法人日本防錆技術協会，公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団，
日本海水学会，公益社団法人腐食防食学会，たばこと塩の博物館

2018年11月27日(火)



2018年11月27日
海水総合研究所

なぜ金属は腐食するのか？

SALT & SEAWATER SCIENCE SEMINAR 2018

テーマ：塩づくりと腐食

井上博之

大阪府立大学大学院 工学研究科

なぜ金属は腐食するのか？

さびた方が安定だから。

腐食と“さび”

さび, (錆, 銹) :

空気に触れた金属の表面に生じる酸化物または水酸化物など
 (広辞苑第6版)

一定の水分を含む

(赤鉄鉱) (磁鉄鉱) (褐鉄鉱)

鉄酸化物 : $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ 鉄水酸化物 : $\text{Fe}(\text{OH})_3, (\text{Fe}(\text{OH})_2)$

(中性では溶解)

鉄鉱石 \rightarrow 製鉄・製鋼 \rightarrow 鉄鋼製品

腐食によるさびの生成 : 原材料への回帰

さび形成による自由エネルギー $\Delta_r G$ の変化

	$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	- 249
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$	- 84
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	- 120


$\text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$	+ 66
$\text{Au} + 3/2 \text{H}_2\text{O} + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3$	+ 66
$\text{Au} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3/2 \text{H}_2 \uparrow$	+ 432

腐食の駆動力 : より安定なエネルギー状態への遷移

腐食^{注)}防ぐにはどうすればよいの？

1. 溶液中の酸素濃度を低くする。
2. 金属表面を保護性の膜で覆う。

注) 中性の溶液 (淡水, 海水, 塩づくりの溶液)
 普通鋼 (鉄), ステンレス鋼 (鉄-クロム合金)



鉄の酸化と酸化剤

鉄: Fe ➔ 酸化

鉄原子が陽イオン
(Fe²⁺ や Fe³⁺) となる反応

鉄酸化物: Fe₂O₃, Fe₃O₄
 鉄水酸化物: Fe(OH)₂, Fe(OH)₃
 (O²⁻, OH⁻)
 陰イオン

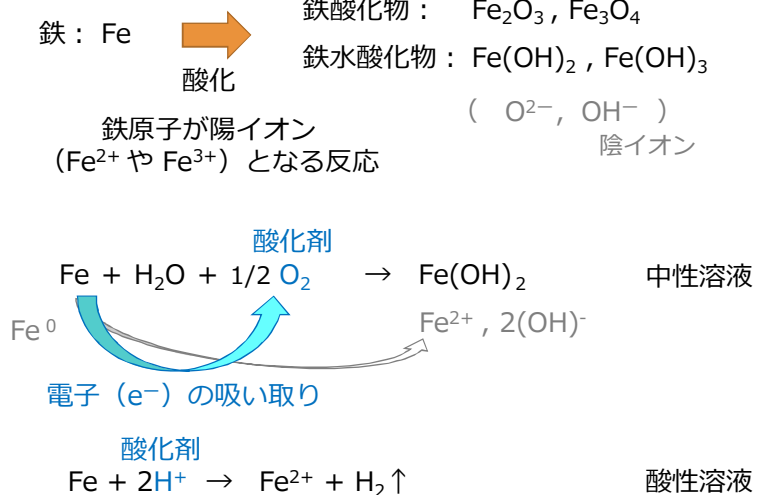
酸化剤

Fe + H₂O + 1/2 O₂ → Fe(OH)₂ 中性溶液

電子 (e⁻) の吸い取り

酸化剤

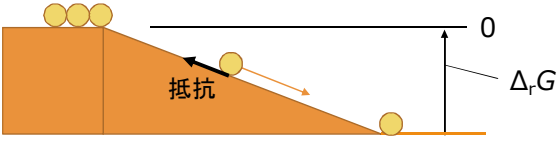
Fe + 2H⁺ → Fe²⁺ + H₂↑ 酸性溶液



腐食の抑制方法

$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)
-249

$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$



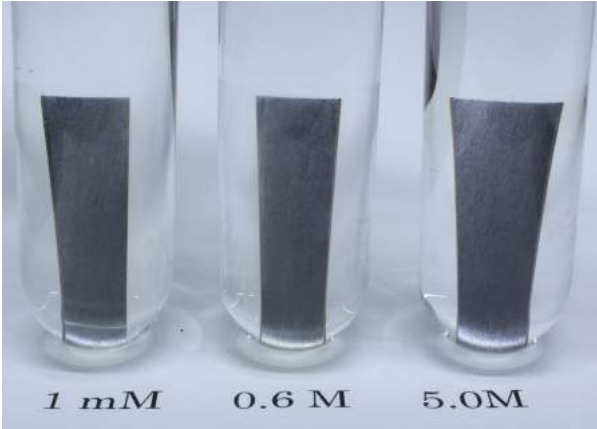
反応速度は
 $\Delta_r G^\circ$ の
大小では
決まらない。

(1) 酸化剤の濃度を低減する。
 (2) 反応の抵抗を増加させる。

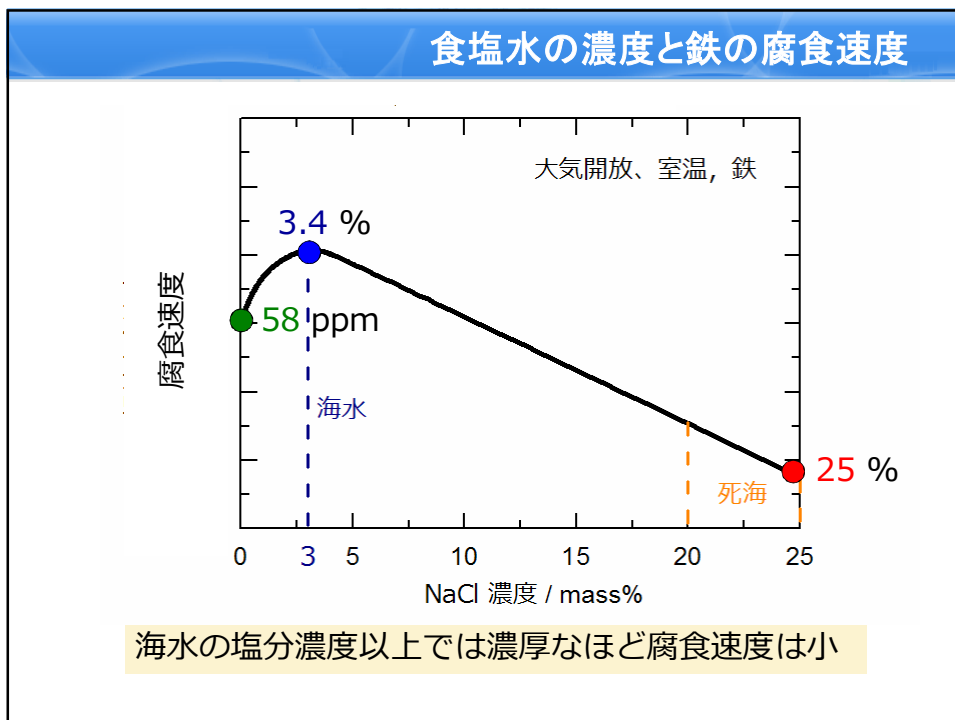
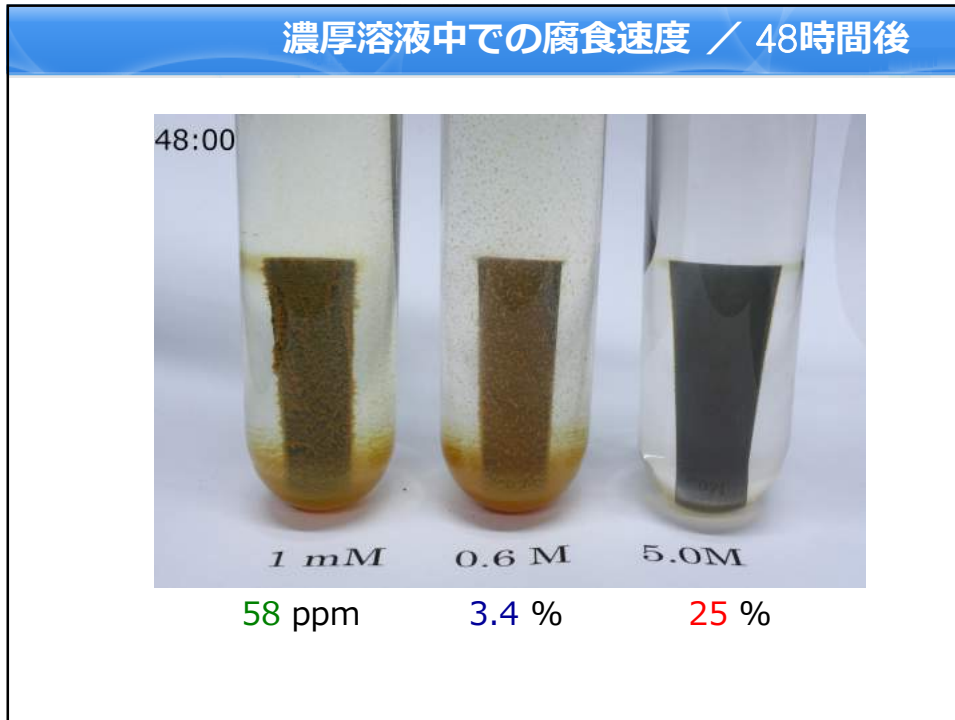
(1) 酸素の場合；濃厚溶液、低酸素雰囲気、沸騰；・・・
 (2) 不働態皮膜、保護性の酸化皮膜、塗膜、めっき、溶射、・・・

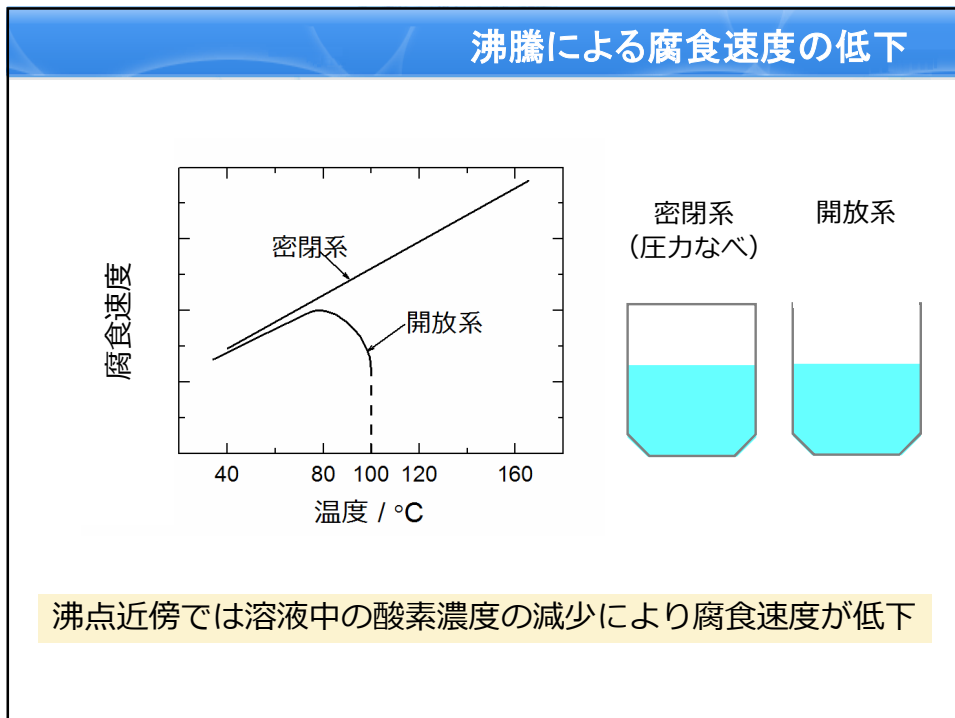
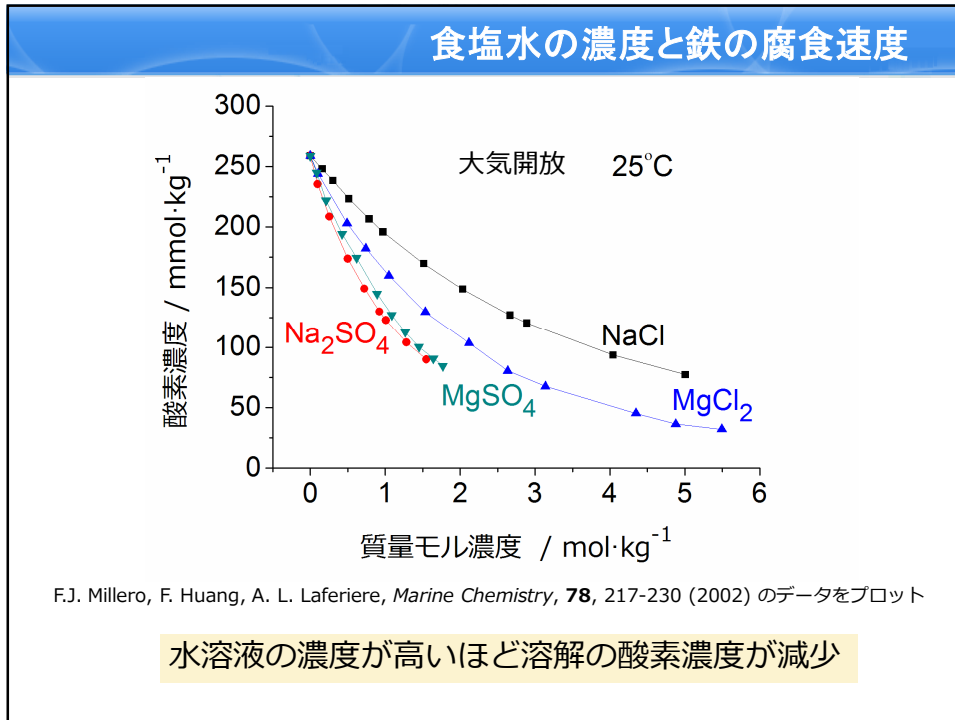
濃厚溶液中での腐食速度 / 浸漬開始直後

銅板
 1 × 4 cm
 t: 2mm



58 ppm 3.4 % 25 %
 NaCl水溶液（食塩水）の濃度







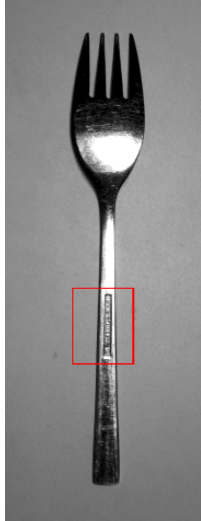
濃厚溶液、低酸素雰囲気（減圧下）、沸騰条件では、酸素を酸化剤とする腐食は抑制される。

塩づくりの装置（減圧沸騰による濃縮）は、酸素による腐食を抑制するメカニズムを内包

→ それでも装置の腐食が大きな課題！



代表的なステンレス鋼 / SUS304



“ 18-8 STAINLESS (Steel) ”

18 % Cr と 8 % Ni を含有する(鋼)
— SUS304ステンレス鋼 —

独・クルップ社のシュトラウスとマウラー
ドイツ帝国特許, 1912年出願 (2件) 1918年交付

(a) 耐酸化性 (VM1) : 0.15%C 14%Cr 1.8%Ni
(b) 耐酸性 (VM2) : 0.25%C 20%Cr 7%Ni

(いずれも主な組成)

不働態皮膜による防食

腐食速度：
10 μm /年 以下
(千分の1mm)

Fe-Cr合金

Crの酸化物・水酸化物
皮膜厚さ：
数nm
(百万分の1mm)

不働態皮膜の形成を促進する元素：**Cr**
皮膜が無い状態での腐食を抑制する元素：**Ni, Mo** ←高価な金属

汎用オーステナイト系ステンレス鋼
SUS304：18**Cr**-8**Ni**, SUS316L：17**Cr**-12**Ni**-2**Mo**

スーパーステンレス鋼
SUS312L：20**Cr**-18**Ni**-6**Mo**, SUS836L：22**Cr**-25**Ni**-6**Mo**

(組成はいずれも一例)

孔食における自己触媒作用

食孔内部：
 $M \rightarrow M^+ + e^-$ (酸化)

食孔外部：
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (還元)

食孔内部：
 $M^+ \text{ (内部)} + Cl^- \text{ (外部)} \rightarrow M^+Cl^-$ (電気的中性)

食孔内部：
 $M^+Cl^- + H_2O = MOH \downarrow + H^+Cl^-$ (加水分解)

食孔の進展により食孔底の近傍の溶液組成が高Cl⁻, 低pH化する。
→ 脱不働態化

隙間腐食も同じく自己触媒作用によって進展

ステンレス鋼をさびさせないコツ

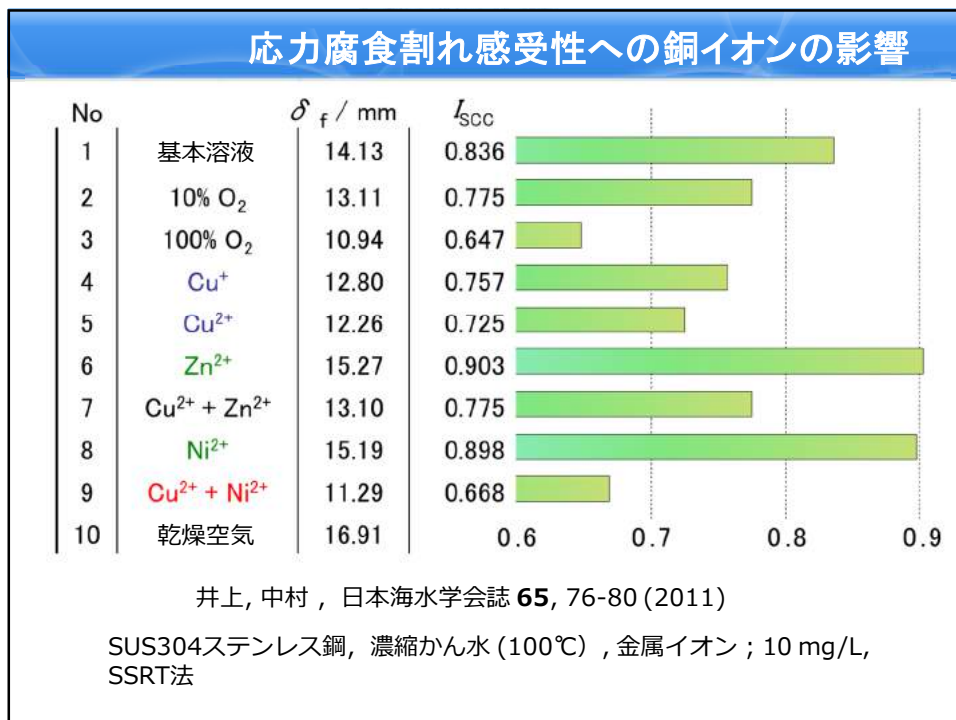
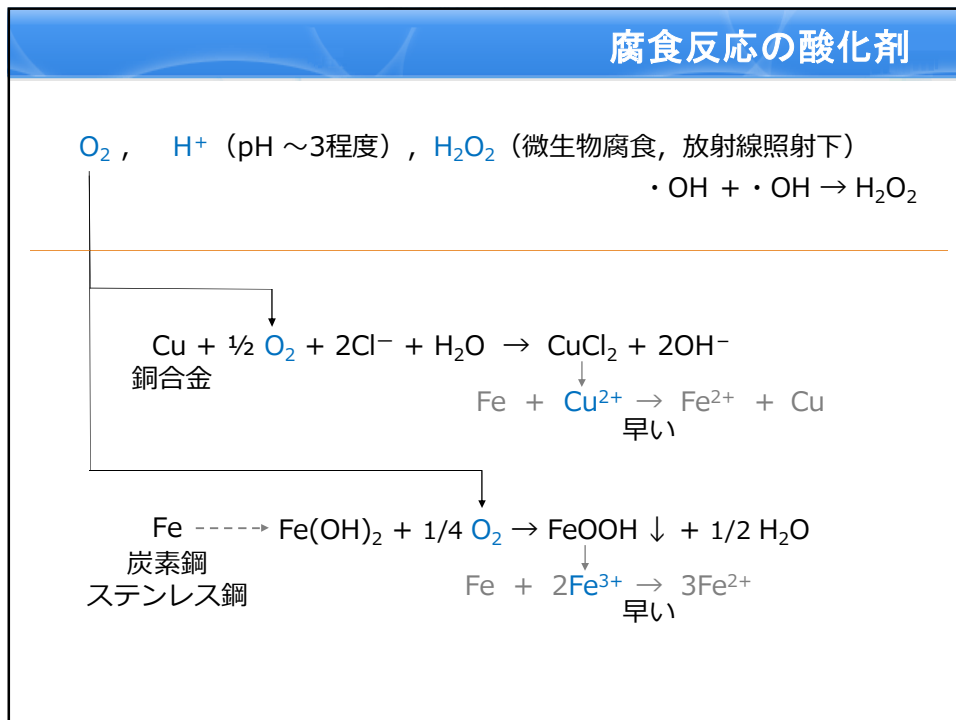
- (1) 付着した塩水を濃縮させない。
(塩が付いたらすぐ水洗)
- (2) すき間を作らない。
(他の金属物を放置, 油膜、析出物,
もらいさびなど)

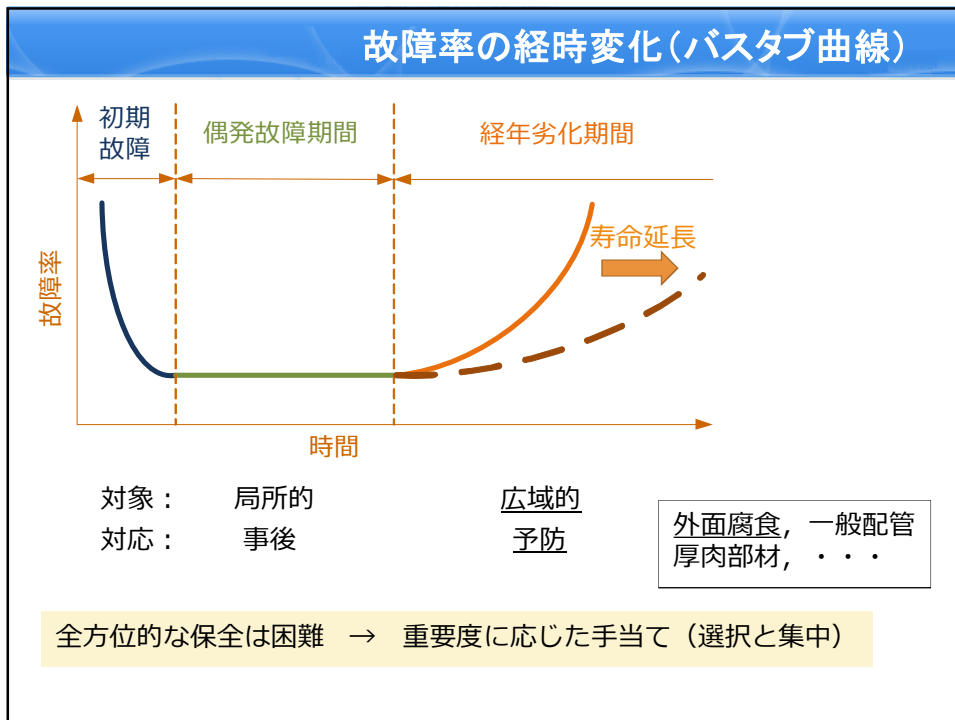
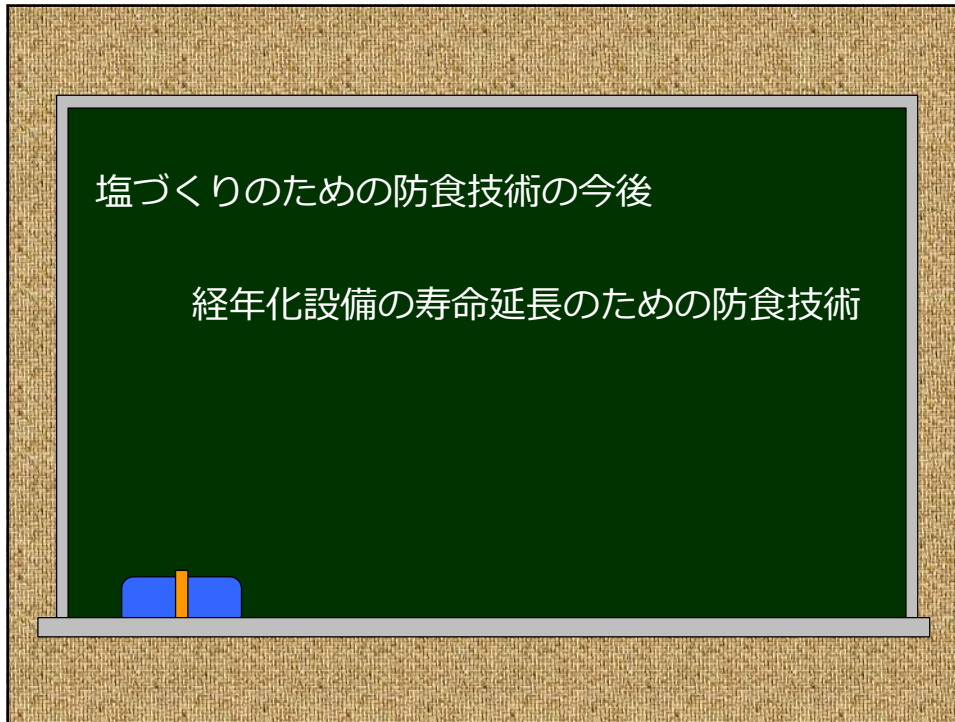


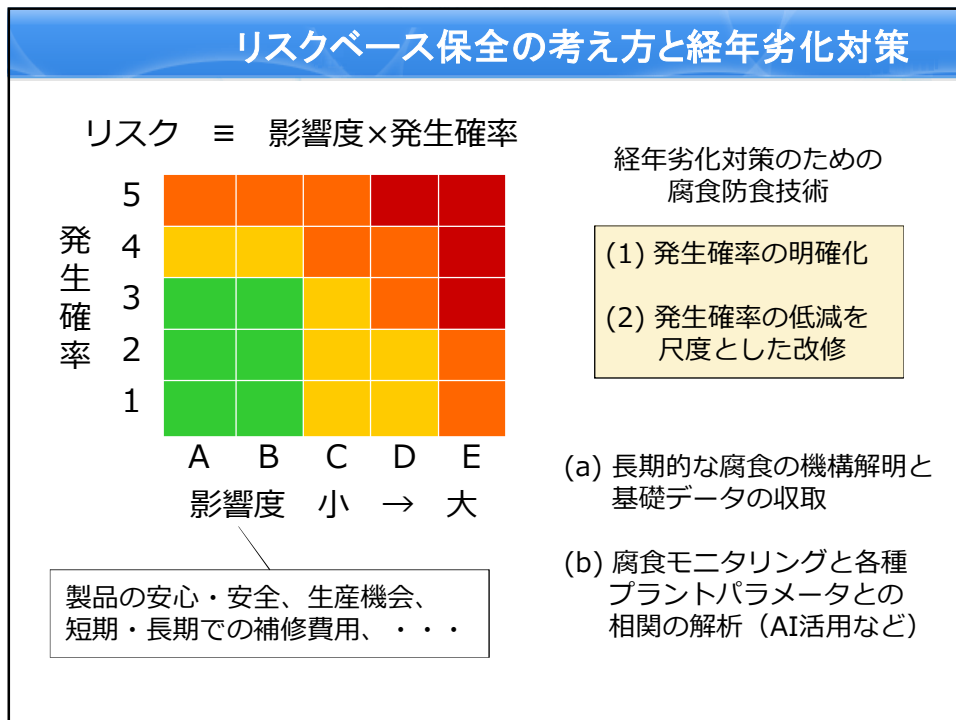
腐食反応の酸化剤

- (1) 一般の酸化剤
 O_2 、 H^+ 、 H_2O_2
- (2) 装置の腐食によって副生される酸化剤
 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} (酸素の成り代わり)









ご清聴ありがとうございました。

Salt & Seawater Science Seminar 2018

塩づくりと錆び

塩づくりにおける腐食対策と課題



公益財団法人塩事業センター
海水総合研究所 中村 彰夫


はじめに





2

塩分があると錆びやすいことはご存知と思いますが、国内で海水を原料として塩をつくるには、金属製の釜を用いて塩水を煮詰める工程が必須です。また、海水を原料としている日本の塩づくりは、岩塩、天日塩を原料にしている塩づくりと比較して、工程溶液に苦汁成分が多くさらに錆びやすい環境といえます。

本講演では、日本独自の製法であるイオン膜・立釜法を中心に、日本の塩づくりと腐食(錆び)の現状についてお話しします。

本講演の内容	 3
<ol style="list-style-type: none">1. 日本の塩づくりとイオン膜・立釜法2. イオン膜・立釜法で発生する腐食とその対策<ul style="list-style-type: none">◆イオン膜・立釜法で発生する腐食とは？◆腐食の実例とその対策	

本講演の内容	 4
<ol style="list-style-type: none">1. 日本の塩づくりとイオン膜・立釜法2. イオン膜・立釜法で発生する腐食とその対策<ul style="list-style-type: none">◆イオン膜・立釜法で発生する腐食とは？◆腐食の実例とその対策	


世界の塩づくり

5



mining
(採掘←鉱業)

岩塩 (生産量の約60%)

岩塩の採掘風景




Harvester
(刈取機←農業)

天日塩 (生産量の約40%)

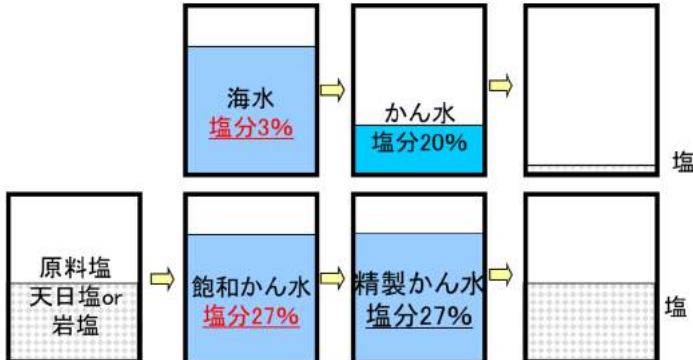
天日塩の収穫風景

一般的に、食用の塩は岩塩、天日塩を水に溶かし、精製した後に釜で煮詰めて製造する

日本の塩づくり

6

海水に囲まれている日本は塩づくりに有利と考えがちだが、実際は・・・

- ・岩塩(塩資源)がない
- ・高湿多雨、狭い国土(天日塩田には不向き)
- 海水から塩をつくるしかない
- 塩分3%の海水を飽和濃度付近まで濃縮してから釜で煮詰める



日本の塩づくりの歴史


7

旧石器
縄文
弥生
古墳
飛鳥
奈良
平安
鎌倉
室町
安土桃山
江戸
明治
大正
昭和
平成

●採かん
(濃い塩水をつくる)



●結晶化
製塩土器



藻塩焼き



土釜、石釜



揚浜式塩田



入浜式塩田



流下式塩田



イオン膜




大型の石釜、鉄製平釜



蒸気利用式塩釜
真空式蒸発缶
(立釜)



現在の日本の主な塩づくり


8

旧石器
縄文
弥生
古墳
飛鳥
奈良
平安
鎌倉
室町
安土桃山
江戸
明治
大正
昭和
平成

原材料

海水

天日塩

採かん工程
(かん水を得る)

イオン膜

天日、RO
など

溶解

せんごう工程
(煮詰める)

立釜、平釜

立釜、平釜

立釜、平釜

製品化工程

脱水・乾燥

脱水・乾燥

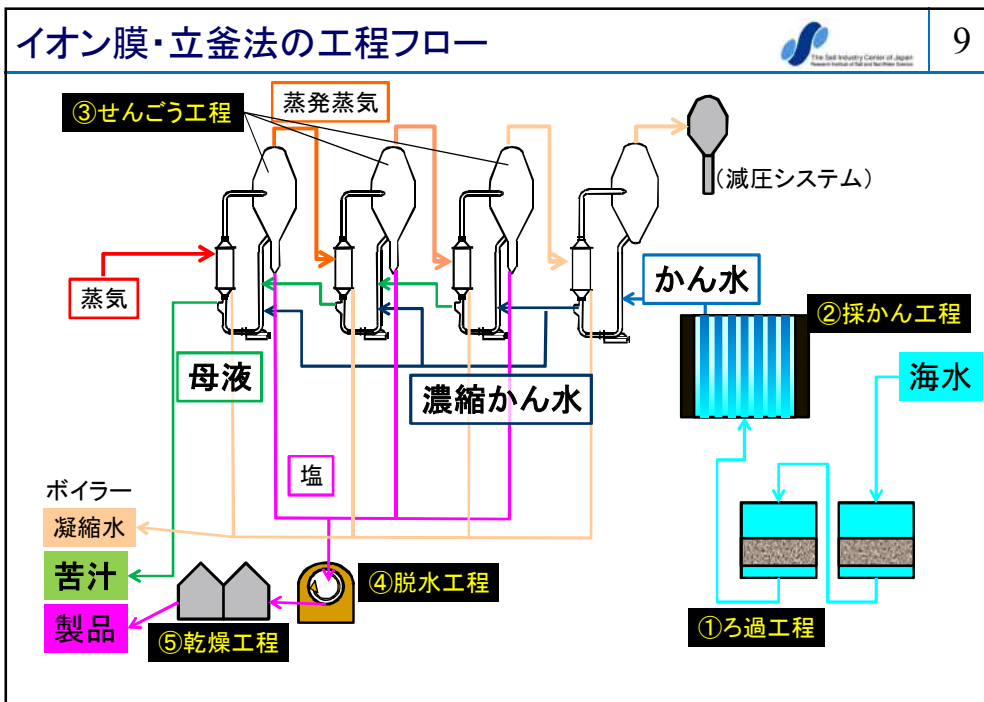
脱水・乾燥

洗浄・粉碎

日本の大部分の
食用塩を製造

日本の伝統的な
製法を踏襲

世界で主要な
製法を踏襲




11

イオン膜・立釜法 採かん工程

イオン膜(イオン交換膜)を組込んだ電気透析装置によりかん水を得る

- ・海水塩分3.5%程度
- ⇒かん水15~18%に濃縮

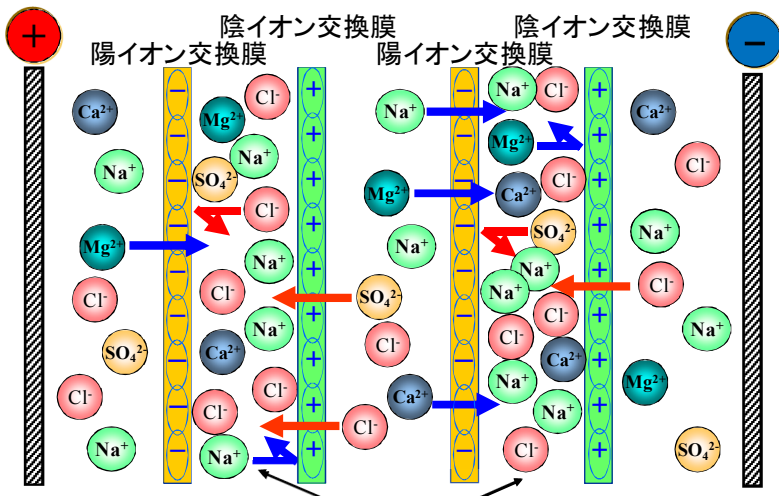


写真提供: ダイヤソルト(株)

原材料	採かん工程	せんごう工程	製品化工程
海水	イオン膜	立釜、平釜	脱水・乾燥
天日塩	溶解	立釜、平釜	脱水・乾燥

12

電気透析装置の原理




イオンの集まる部屋(濃縮室) ⇒かん水が得られる

溶解法の採かん工程 13

溶解(天日塩 → 溶解)して精製したかん水を得る

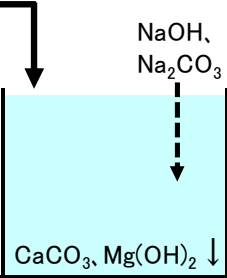
溶解槽



天日塩

写真提供: 日本食塩製造(株)

精製槽



NaOH,
Na₂CO₃


CaCO₃, Mg(OH)₂ ↓

せんごう工程へ

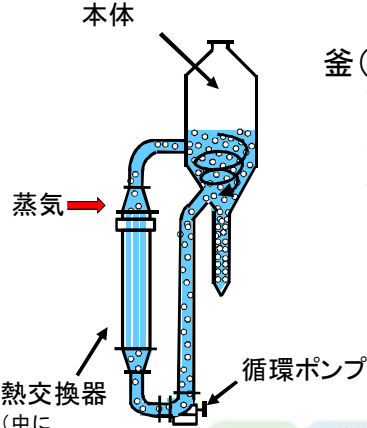
原材料	採かん工程	せんごう工程	製品化工程
海水	イオン膜	立釜、平釜	脱水・乾燥
天日塩	溶解	立釜、平釜	脱水・乾燥

イオン膜・立釜法 せんごう工程 14

かん水を煮詰めて塩をつくる



写真提供: ナイカイ塩業(株)



本体

蒸気

熱交換器
(中に熱交換用の管が数百本)

循環ポンプ

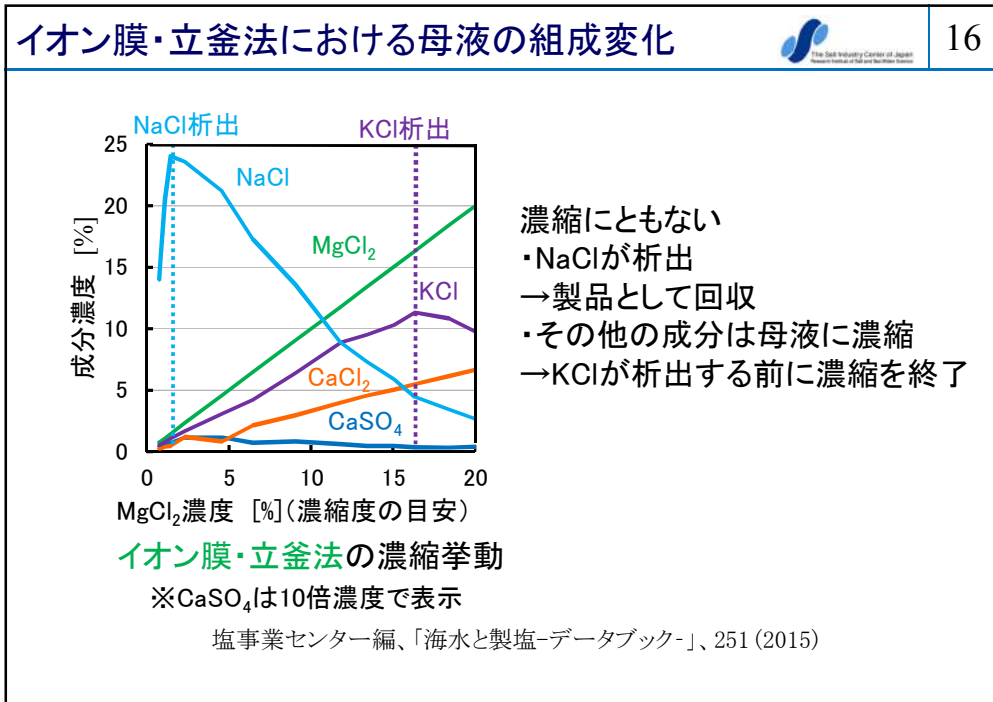
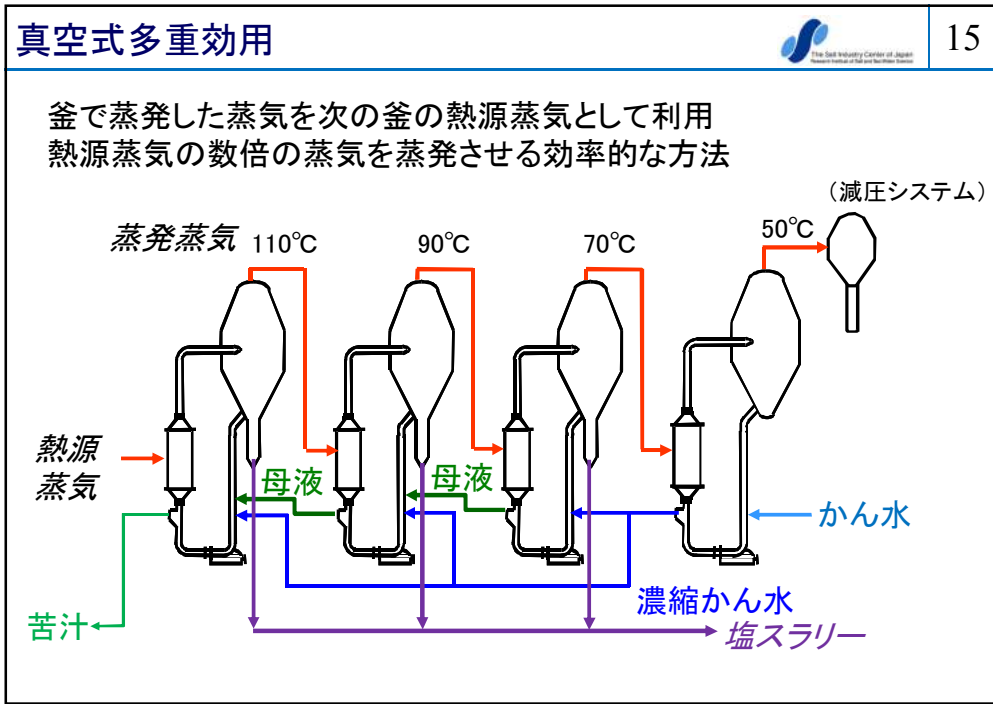
釜(立釜)

高さ5~20 m

容量100~700kL

本体の直径3~6 m

原材料	採かん工程	せんごう工程	製品化工程
海水	イオン膜	立釜、平釜	脱水・乾燥
天日塩	溶解	立釜、平釜	脱水・乾燥




各種塩水の組成(例)		The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science							17
		(%)							
		Na	Ca	Mg	K	Cl	SO ₄	全塩分	
海	水	1	0.04	0.1	0.04	1.9	0.3	3.4	
か	ん	6	0.1	0.2	0.3	11	0.04	18	
母	液	2~10	0.1~2	0.2~3	0.3~6	11~22	0.05	28~35	
苦	汁	2	2	4	6	22	0.05	35	
かん水(溶解法)		10	0.002	0.001	0.005	16	0.04	26	

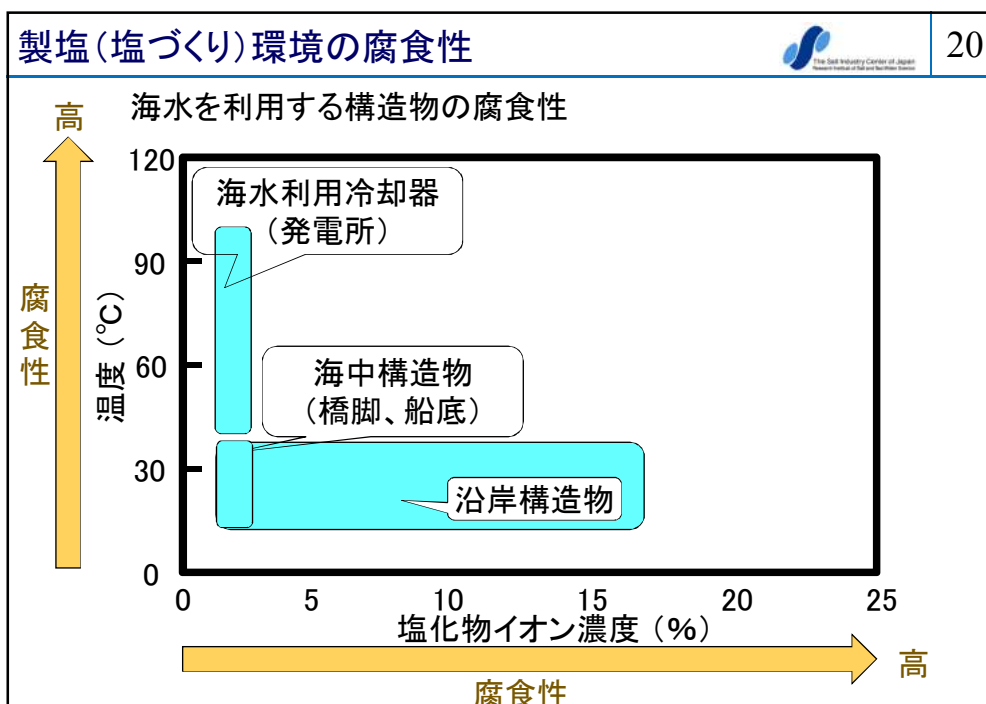
塩事業センター編、「海水と製塩-データブック-」(2015)
 村上正祥、日本海水学会誌、47、p.377(1993)より算出

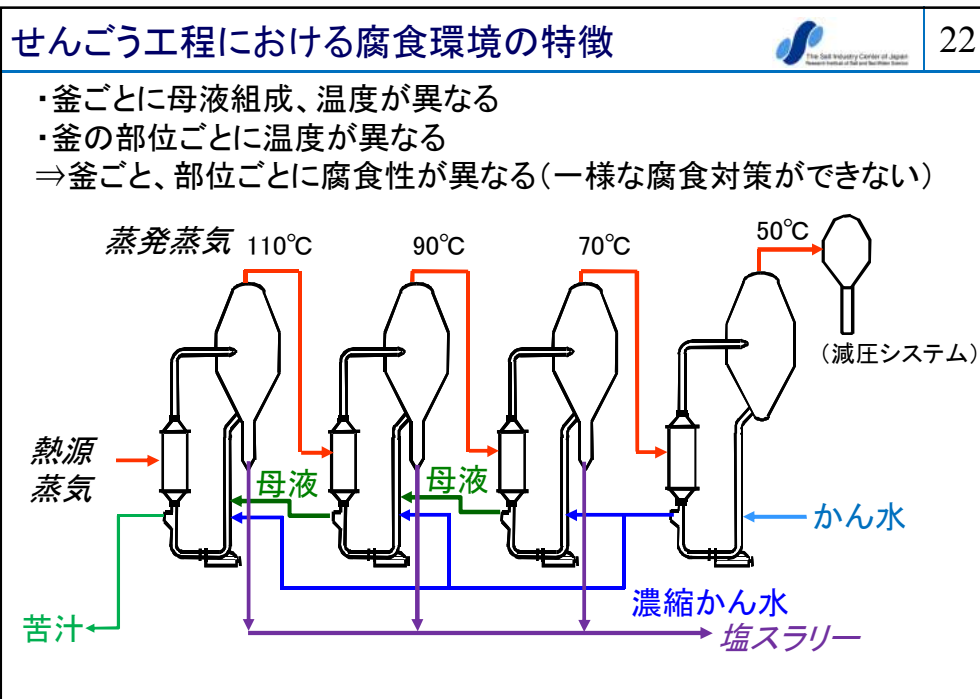
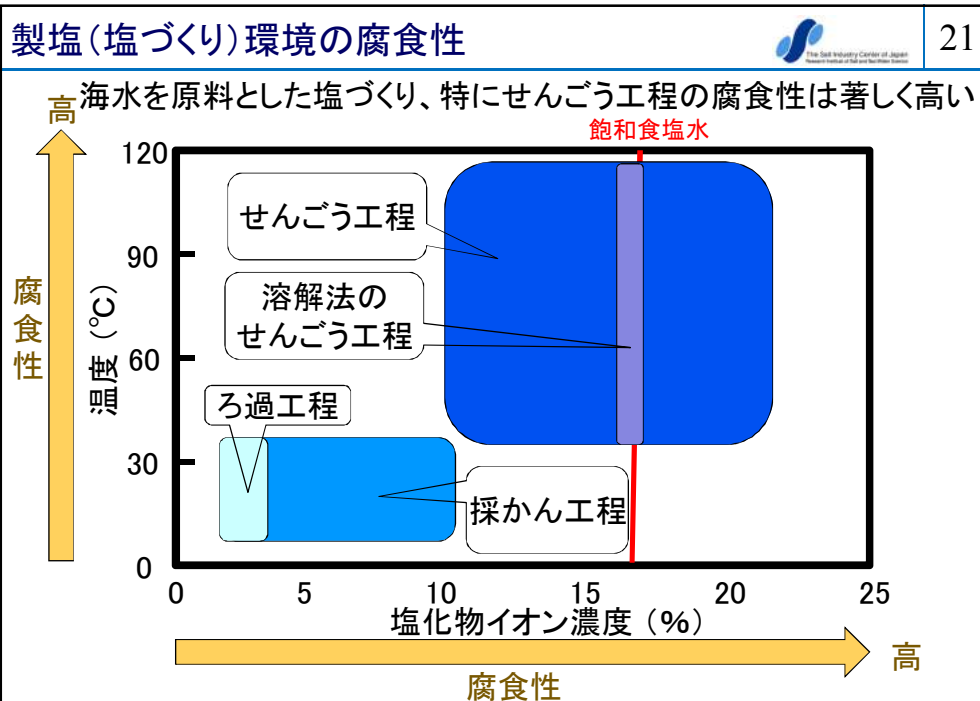
母液: 結晶を産み出す溶液(釜の中の塩水)
 苦汁: 製塩した後に残る溶液

イオン膜・立釜法 製品化工程		The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science		18
塩スラリー		乾燥塩 (水分0.1%程度)		
脱水 (遠心分離機)	並塩	湿塩 (水分1%以上)	乾燥 (流動乾燥機)	写真提供: 鳴門塩業株
<p>脱水 遠心脱水機により釜から取り出した塩スラリーの固-液を分離する。同時に水分、不純物含有量を調節する。</p> <p>乾燥(乾燥塩) 熱風を用いた乾燥機により塩を乾燥させる。</p>				

本講演の内容  19

1. 日本の塩づくりとイオン膜・立釜法
2. イオン膜・立釜法で発生する腐食とその対策
 - ◆イオン膜・立釜法で発生する腐食とは？
 - ◆腐食の実例とその対策





腐食が塩づくりに与える影響1 23


腐食が製品の安全性に与える影響はほとんどない
 (mg/kg)

製品名	重金属	Cu
食塩	不検出	不検出
並塩	不検出	不検出
食卓塩	不検出	不検出

検出下限
 重金属: 10 mg/kg
 Cu : 0.2 mg/kg


塩事業センターHP

金属検出器



ニッカ電測株式会社HP

除鉄器



ダイカ株式会社HP

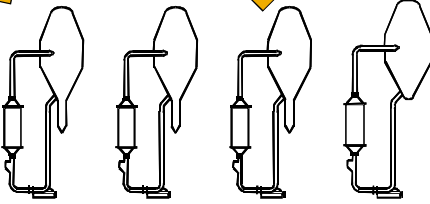
腐食が塩づくりに与える影響2 24

腐食はせんごう工程の建設費、維持費として生産コストに影響を与える


耐食性金属（高価）
で設備を建設

防食対策
（維持費）

腐食による故障
対応（修繕費）





生産コスト UP ↑


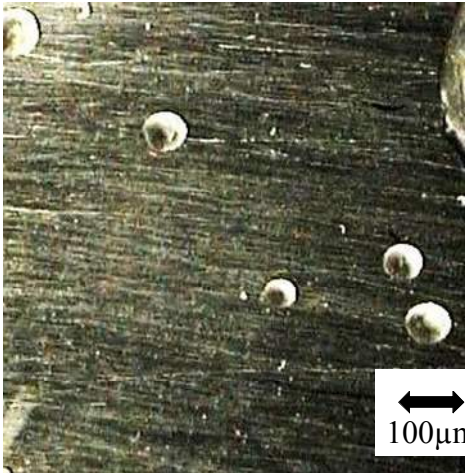
イオン膜・立釜法のせんごう工程に生じる腐食		 25
部位	使用金属	腐食形態および問題点
パイプ類 バルブ	SUS304、316、316L	孔食、すきま腐食、応力腐食割れ
立釜本体 ポンプ	304L、316L	孔食、すきま腐食、応力腐食割れ
	モネル®	全面腐食、潰食
伝熱管	アルミニウム黄銅	すきま腐食、潰食
	キュプロニッケル	すきま腐食、潰食
	チタン	異種金属接触腐食


SUS304、316、316L: オーステナイトステンレス鋼
 モネル® (JIS NW4400): 66Ni-29Cu-3Al
 アルミニウム黄銅 (JIS C6871): Cu-20Zn-2Al-0.04As-0.2Si
 キュプロニッケル (JIS C7150): Cu-30Ni-0.7Fe-0.5Mo


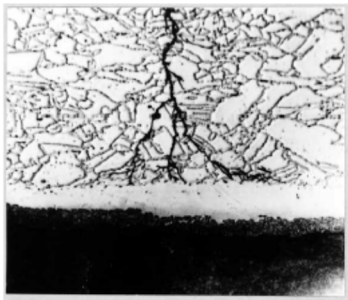
藤田、日本海水学会誌、48、pp259-262(1994)を参考に編集

本講演の内容	 26
<ol style="list-style-type: none"> 1. 日本の塩づくりとイオン膜・立釜法 2. イオン膜・立釜法で発生する腐食とその対策 <ul style="list-style-type: none"> ◆イオン膜・立釜法で発生する腐食とは？ ◆腐食の実例とその対策 	

◆腐食の実例とその対策	 The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science	27
<ul style="list-style-type: none">・孔食・応力腐食割れ・すきま腐食・潰食・異種金属接触腐食		

孔食	 The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science	28
<p>高耐食性金属の耐食性を塩水の腐食性が上回った場合に生じる腐食。金属表面に孔状に進行する</p> <ul style="list-style-type: none">・SUS316表面に発生した食孔  <p>SUS316L 90°C 母液中</p> <p>100µm</p> <p>塩事業センター内部資料</p>		

孔食対策	 The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science	29
<ul style="list-style-type: none">● 高耐食性金属を使用する<ul style="list-style-type: none">○ 蒸発部本体<ul style="list-style-type: none">鉄 → ステンレス → モネル、スーパーステンレス、ニッケル系合金○ 伝熱管<ul style="list-style-type: none">鉄 → ステンレス → キュプロニッケル、アルミニウム黄銅→ チタン <p>より高い耐食性の金属を用いることは、腐食対策において汎用性が高く、孔食のほかに、すきま腐食、応力腐食割れにも効果がある ただし、使用環境に適した金属は明確でなく、試行錯誤的に選定されているのが実情。中には過剰スペックとなっている可能性もある</p>		

応力腐食割れ	 The Salt Industry Center of Japan Research Institute of Salt and Seawater Science	30
<p>溶接などの加工時にゆがみできる場合がある。このゆがみを解放しようとする力が腐食を促進して最終的に割れを生じる。</p> <ul style="list-style-type: none">・ 蒸発部に使用したSUS304クラッドに発生した 応力腐食割れ(断面写真) 塩水側 <div data-bbox="411 1541 759 1899"><p style="text-align: center;">50 μm</p></div> <div data-bbox="766 1556 1276 1814"><p>SUS304クラッド* 80°Cかん水</p><p>SUS304</p><p>— Ni</p><p>鋼</p><p>*クラッドとは 2種類以上の金属を張り合わせた材料</p></div> <p style="text-align: center;">宮坂、エバラ時報、224、P32(2009)</p>		

応力腐食割れ対策



31

● 釜の構造をシンプルにする

塩以外の分野では結晶品質の向上やコストダウンのために複雑な構造の結晶化装置がある。しかし、構造が複雑になると溶接部が増えるため塩づくりには使用しない。

● 熱処理を施す(ステンレス)

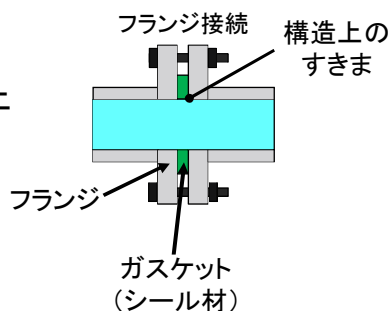
加工後に1100℃程度の高温に晒し、ステンレス内の組成を一様にして急冷する。金属内部の応力を解放したり加工によるゆがみを改善できる(固溶体化処理)。ただし、大型装置には適用できない。

すきま腐食

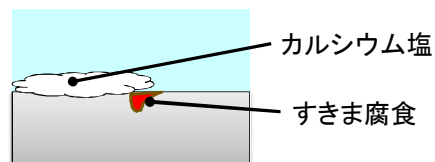


32

孔食が出来ない条件でも構造上の隙間があると塩水の腐食性が高まり腐食が進行してしまう



塩や炭酸カルシウム、硫酸カルシウムなどが金属面に付着すると、金属との付着面がすきま腐食の原因になる



すきま腐食対策

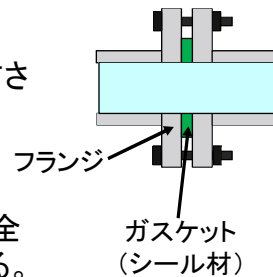


33

● 適切なシール材を使用する

シール材の浸透性、膨潤性や表面のぬれやすさが高いほど、すきま腐食が生じやすい。

フランジ面にペーストを塗布して組み上げ、固化させてから使用する方法もある。フランジ面の凹凸にも密着できるので軽減効果は高い(完全ではない)。ただし、繰り返し使用時は煩雑である。



立釜本体における鏡面仕上げ

● 金属表面を研磨する

立釜の本体は鏡面研磨されており、塩やカルシウム塩の付着を抑制している。ただし、完全な付着防止は困難である。



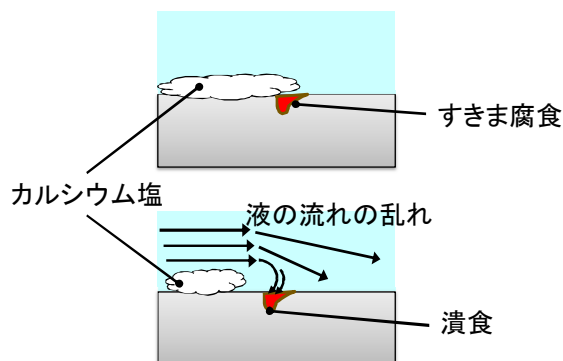
山田、日高、金子、日本海水学会誌、61、P146(2007)

潰食



34

熱交換器内に炭酸カルシウム、硫酸カルシウムなどが付着すると、すきま腐食だけでなく、熱交換器内の流速に差が生じて潰食の原因になる



The Salt Industry Center of Japan
Research Institute of Salt and Seawater Science

35

潰食、すきま腐食対策(付着防止)

- かん水の硫酸イオンを低減する
 イオン交換膜の性能向上によりかん水中のSO₄イオン濃度は著しく低減できている。これにより硫酸カルシウムの析出量は激減している。

海水中
SO₄/Cl = 0.14

➔

かん水中
SO₄/Cl = 0.004

(%)

	Na	Ca	Mg	K	Cl	SO ₄	全塩分
海水	1.05	0.04	0.13	0.04	1.90	0.26	3.4
かん水	6.3	0.1	0.2	0.3	10.9	0.04	17.8

塩事業センター編、「海水と製塩-データブック-」(2015)より算出

The Salt Industry Center of Japan
Research Institute of Salt and Seawater Science

36

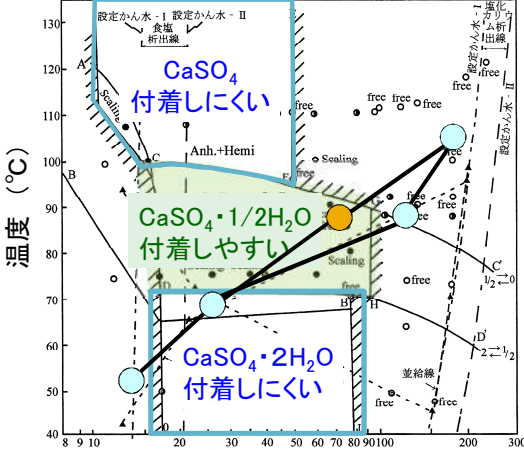
潰食、すきま腐食対策(付着防止)

- かん水中的炭酸を低減する
 かん水を脱気して溶存している炭酸ガスの量を減らすことで炭酸カルシウムの析出を抑制できる

漬食、すきま腐食対策(付着防止)

37

● 硫酸カルシウムの析出形態を制御する



(MgCl₂ + CaCl₂) 濃度 (g/kg) = 濃縮の目安

塩事業センター編、「海水と製塩-データブック-」、P117(2015)

析出する硫酸カルシウムには3種類ある。付着性の高い形態で析出しないように母液の組成、温度を管理している。

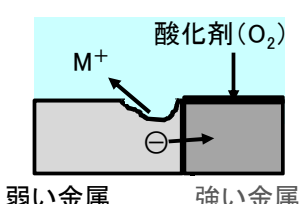
ただし、完全な付着防止はできていない。

異種金属接触腐食


38

異種金属接触腐食
 (ガルバニック腐食、電位差腐食)

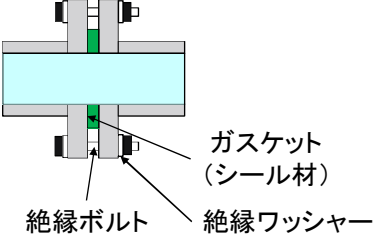
異なる金属が接触すると塩水を介して電池が形成され、耐食性が低い金属の腐食が促進される




弱い金属 強い金属



銅合金 ステンレス スーパーステンレス ニッケル合金 チタン

異種金属接触腐食対策	39
<ul style="list-style-type: none">● 異種金属間の絶縁を徹底する 絶縁性のガスケット、ボルト、ワッシャーなどを用いて電氣的に接触させないように注意している ただし、架台を経由した導通や、外側が濡れることによる導通など配慮すべき点が多く、発生すると原因が特定できない場合が多い  <p>The diagram shows a cross-section of a bolted joint. A central bolt passes through two metal plates. The bolt is surrounded by a green insulation material. Labels point to the '絶縁ボルト' (insulation bolt), 'ガスケット (シール材)' (gasket/sealing material), and '絶縁ワッシャー' (insulation washer).</p>	

さいごに	 40
<p>日本独自の製法であるイオン膜・立釜法を中心に、塩づくりと腐食(錆び)の現状についてお話ししました。</p> <p>塩づくりにおいて金属の腐食は切っても切れない問題です。先人たちの知恵と努力により、現在は製品の安全性に問題ないレベルまで到達していますが、完全には解決していません。難しい課題ではありますが、我々も遺志を引き継いで防食技術を進歩させていきたいと考えています。</p>	

Salt & Seawater Science Seminar 2018

塩づくりと錆び



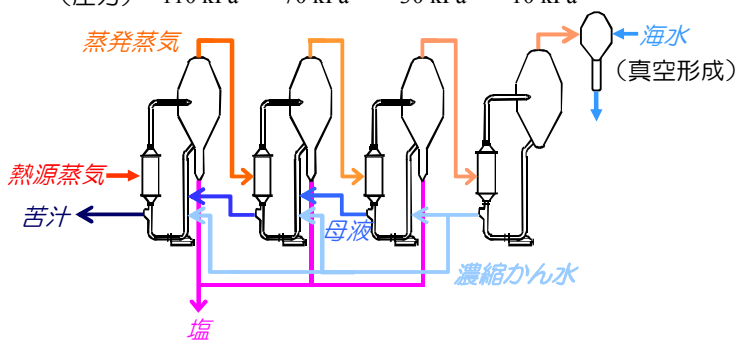
海水総合研究所における腐食防食技術開発の現状

公益財団法人塩事業センター
海水総合研究所 中島 聖珠

イオン膜・立釜法の煮詰め工程の特徴

2

(温度)	110°C	90°C	70°C	50°C
(圧力)	110 kPa	70 kPa	30 kPa	10 kPa



- 缶ごとに温度、組成、圧力（真空度）が異なる
↳ 塩水中の酸素濃度
- これらは、起動、停止、洗浄、外気温変化などにより変動する


煮詰め工程における防食の考え方		3
腐食形態	対策の基本的な考え方	
孔食	<ul style="list-style-type: none"> 立釜の運転条件に即した材料選定 運転条件の変動への対応 	
すきま腐食	<ul style="list-style-type: none"> すきまを作らない 立釜の運転条件に即した材料選定 運転条件の変動への対応 	
応力腐食割れ	<ul style="list-style-type: none"> 施工技術の向上 立釜の運転条件に即した材料選定 運転条件の変動への対応 	
潰食	<ul style="list-style-type: none"> 塩、カルシウム塩付着の防止 	
異種金属接触腐食	<ul style="list-style-type: none"> 絶縁 	

以下を確立すれば、
孔食、すきま腐食、応力腐食割れの軽減が期待できる

- 立釜の運転条件に即した金属選定技術
- 運転条件の変動への対応技術

Contents		4
海水総合研究所で実施している 腐食防止技術の研究について紹介する		
①材料選定マップの構築 →任意の温度、組成、圧力（真空度）において使用できる金属を選定する方法を確立する研究		
②腐食モニタリング技術の開発 →起動、停止、洗浄、外気温変化などによる変動が腐食性に与える影響をモニタリングし、原因に応じた対策を考案する研究		
③母液中の酸素濃度の推定 →多重効用における母液中の溶存酸素濃度を明らかにする研究		

研究の背景


5

イオン膜・立釜法の煮詰工程は釜ごとに条件が異なる

塩水の特徴

**○組成、温度、溶存酸素濃度が
缶ごとに異なる**

- ・全塩分・・・15～38%（不純物塩類が存在）
- ・温度・・・40～110℃
- ・溶存酸素濃度・・・<0.04 mg/kg??
- ・装置材料由来の重金属イオン

立釜の特徴

○多種多様な材質、大きさ

- ・錆びにくい金属
- ・ステンレス鋼、スーパーステンレス鋼、ニッケル合金 など
- ・容積・・・液量30～500 t/缶
- ・数・・・5～7缶/工場


錆びの種類

○多種多様


- ・孔食
- ・すきま腐食
- ・応力腐食割れ など

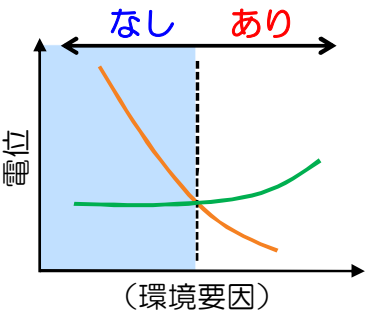
運転条件ごとに適切な金属を選定できるチャート
（＝材料選定マップ）を作成している

錆び（腐食）発生予測方法


6

孔食発生予測（イメージ）





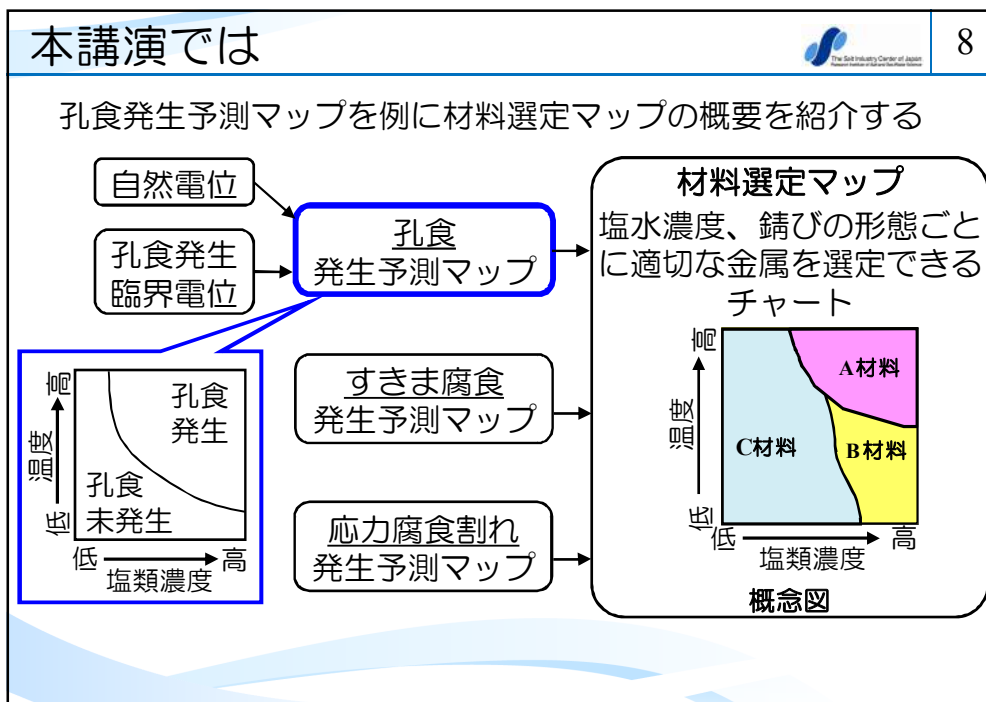
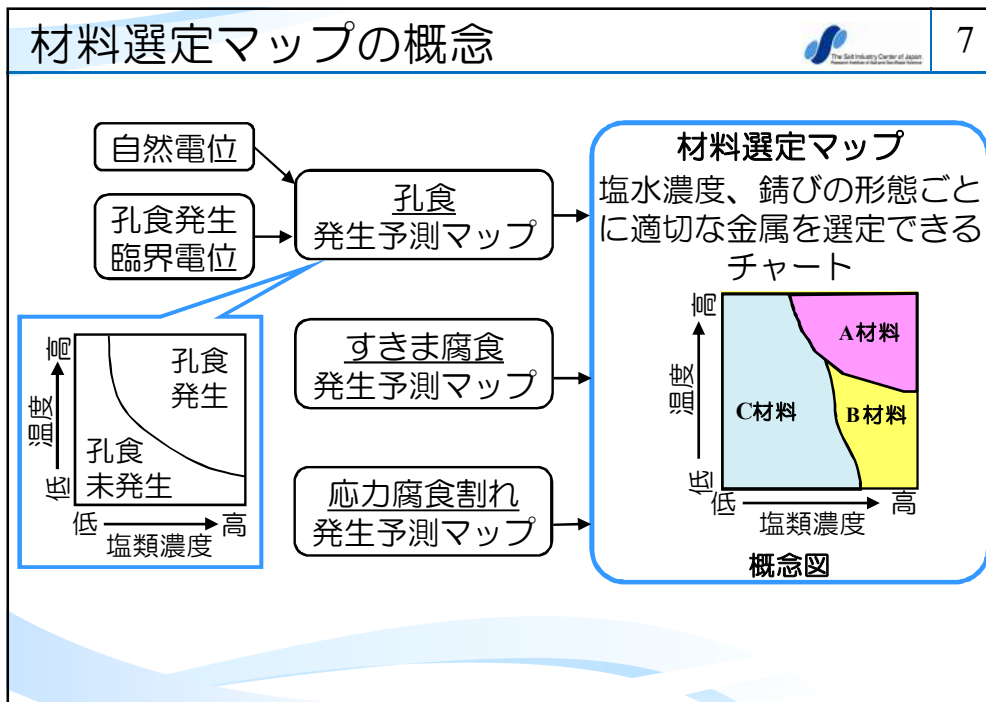
(環境要因)

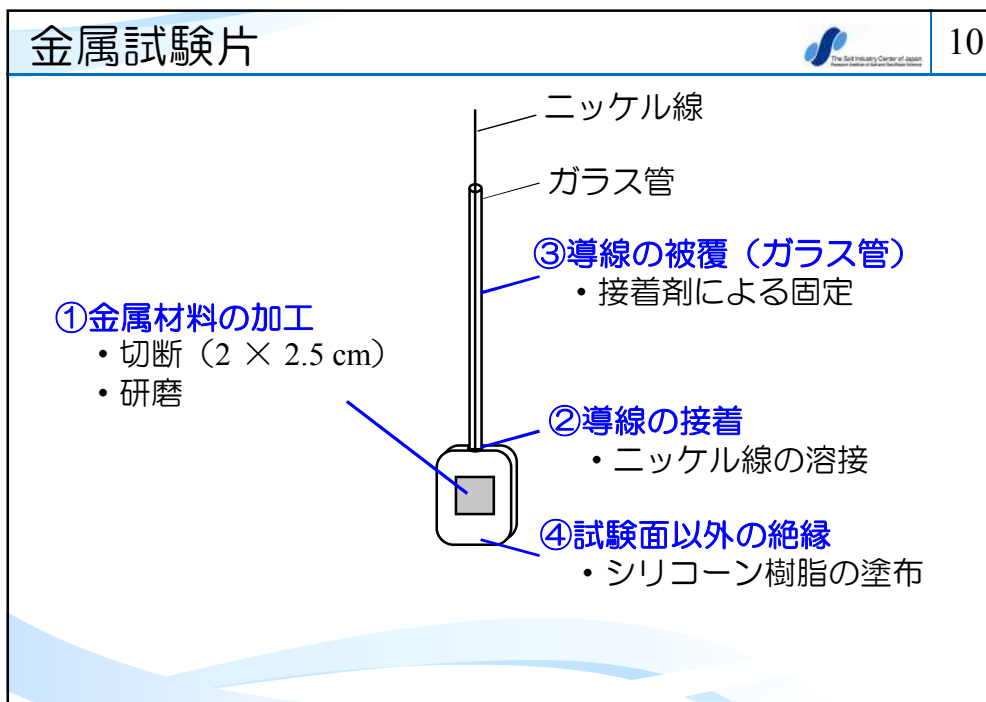
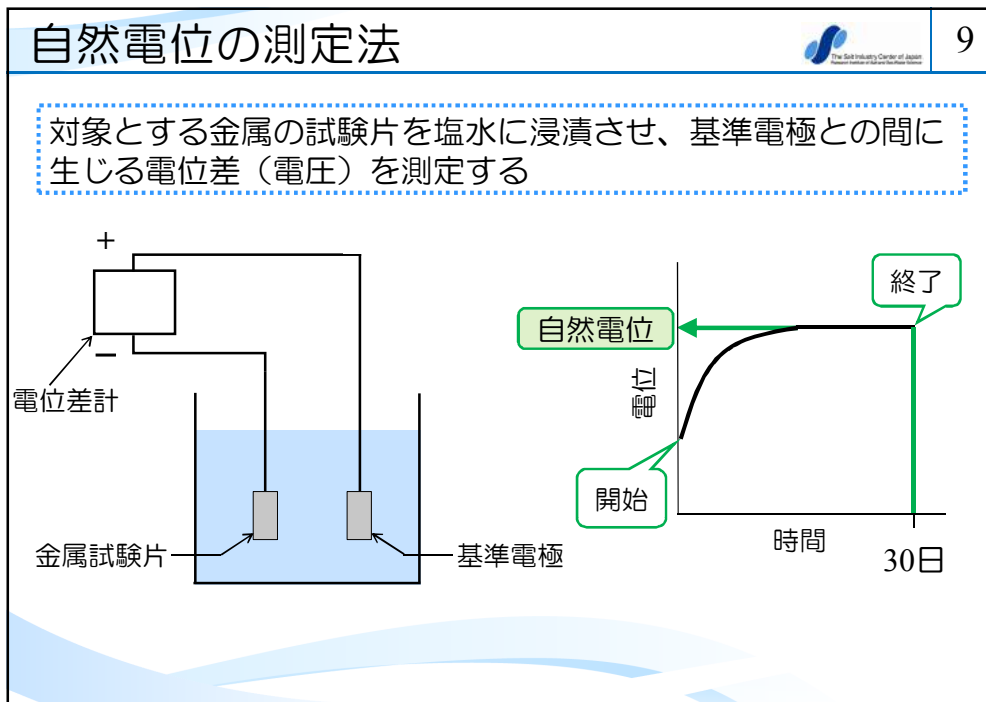
自然電位

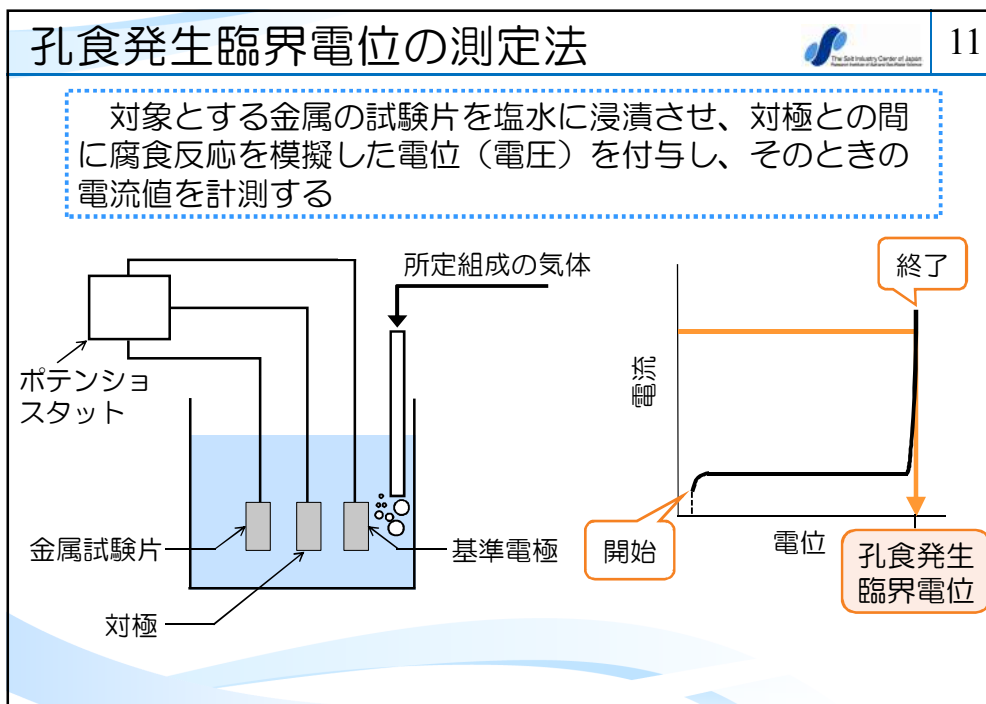
- ・ある金属を塩水に浸漬させた場合に発生する電位

孔食発生臨界電位（孔食電位）

- ・孔食が発生するために必要な電位







試験に用いた金属材料、塩水

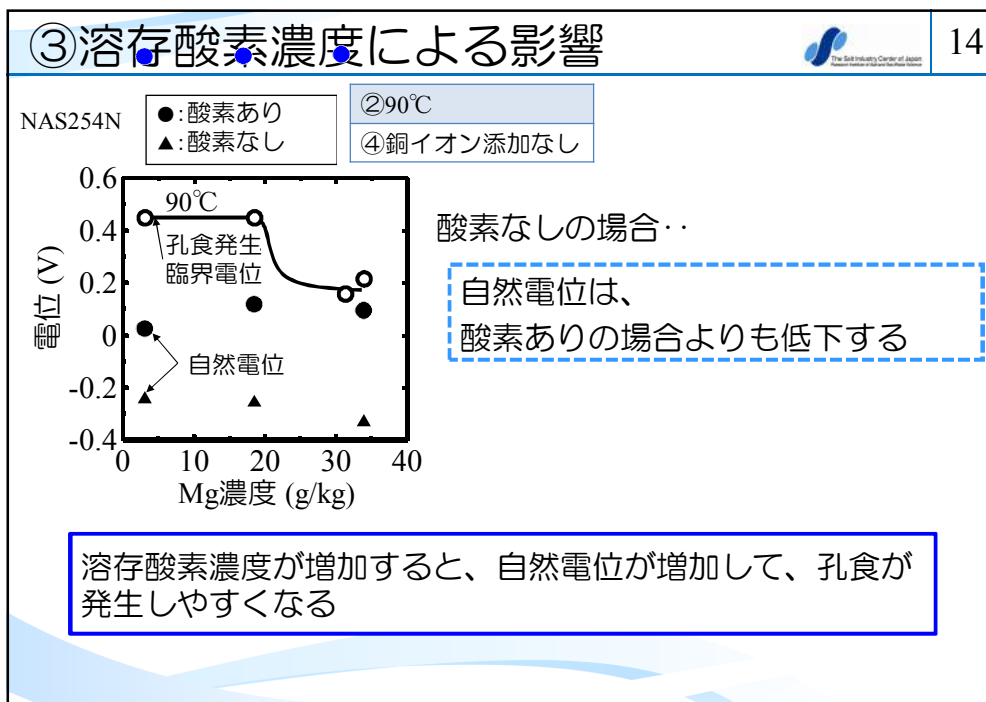
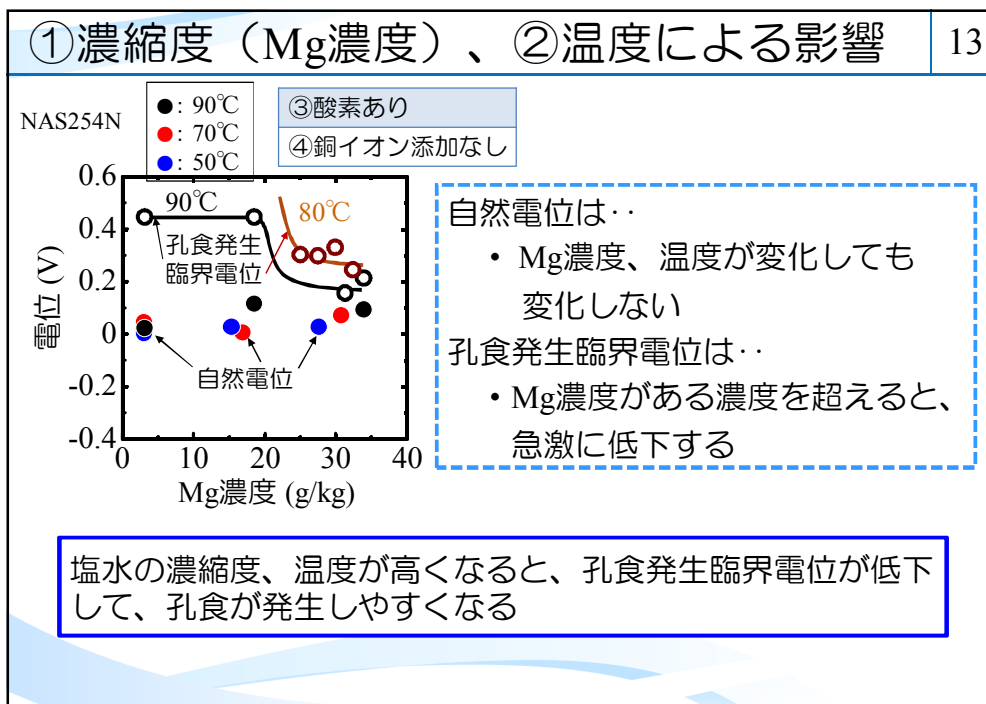
12

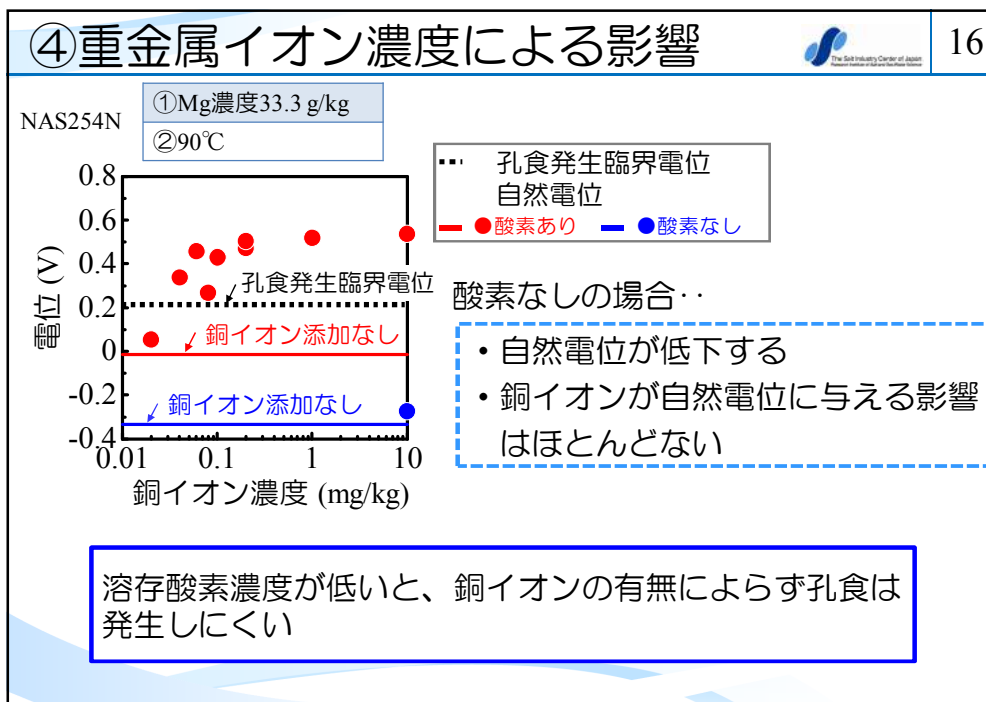
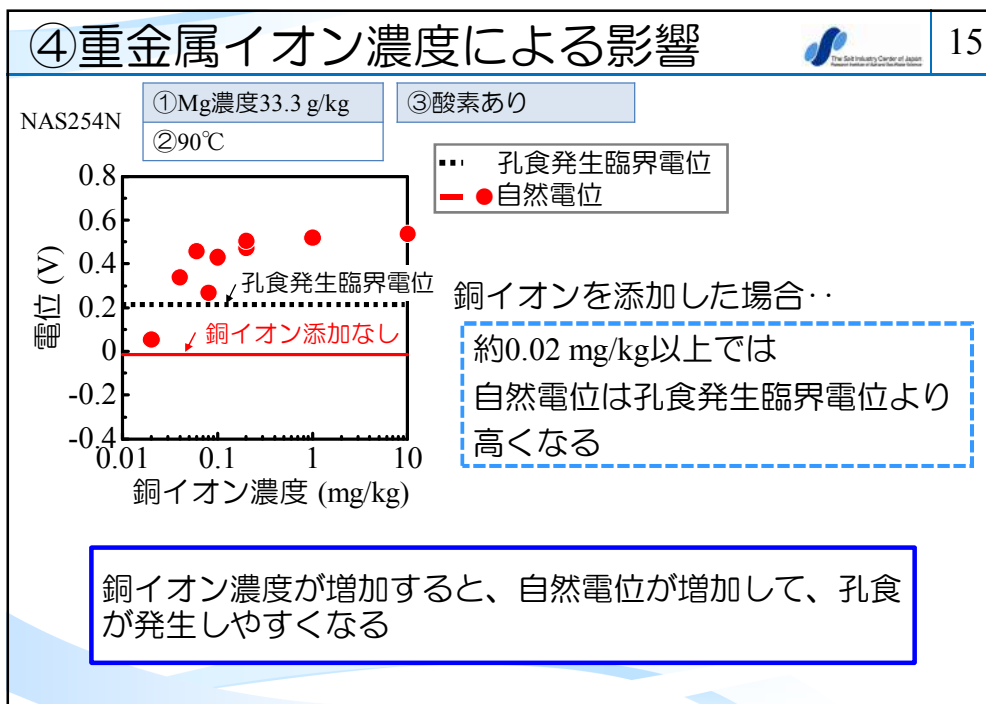
- 金属材料・立釜の構成材料

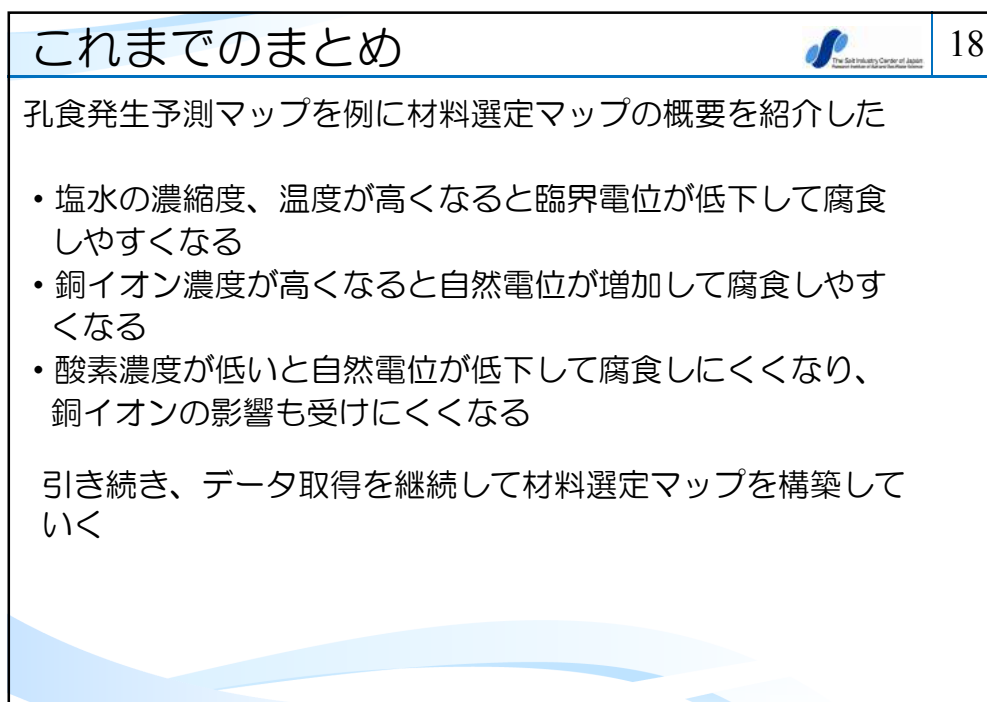
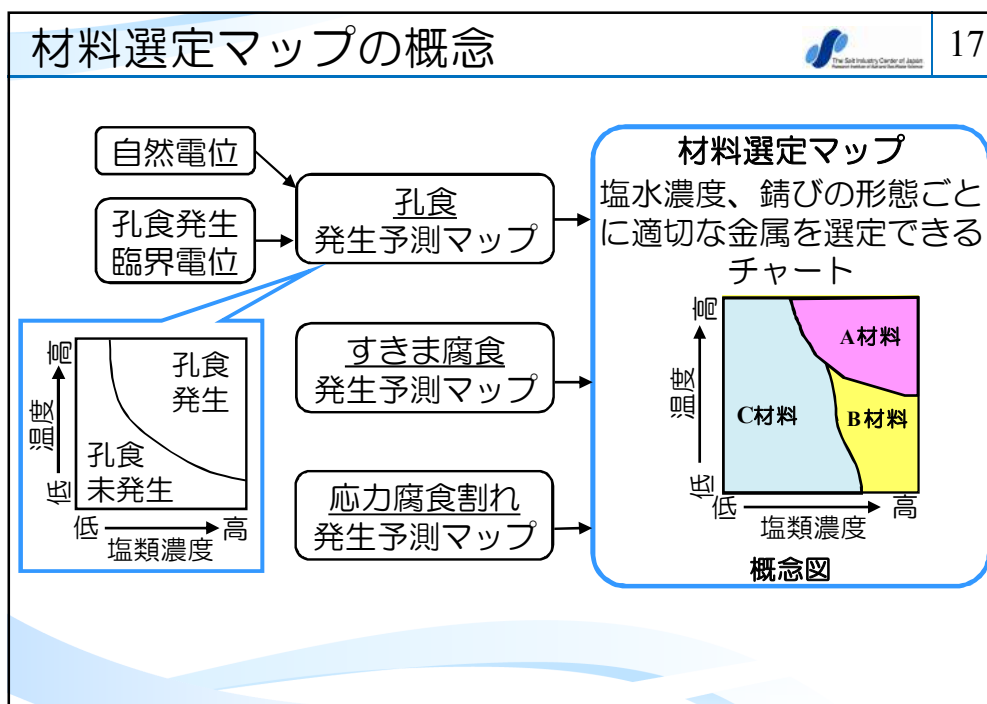
ステンレス鋼	SUS316、SUS312L
スーパーステンレス鋼	NAS254N、NAS354N
ニッケル合金	C22
- 塩水・イオン膜・立釜法製塩における立釜内の塩水

操作因子	範囲
①濃縮度	マグネシウムイオン濃度*：3～35 g/kg
②温度	50～90℃
③溶存酸素濃度	酸素あり：0.2～0.4 mg/kg 酸素なし：< 0.01 mg/kg
④重金属イオン濃度	銅イオン：0～10 mg/kg

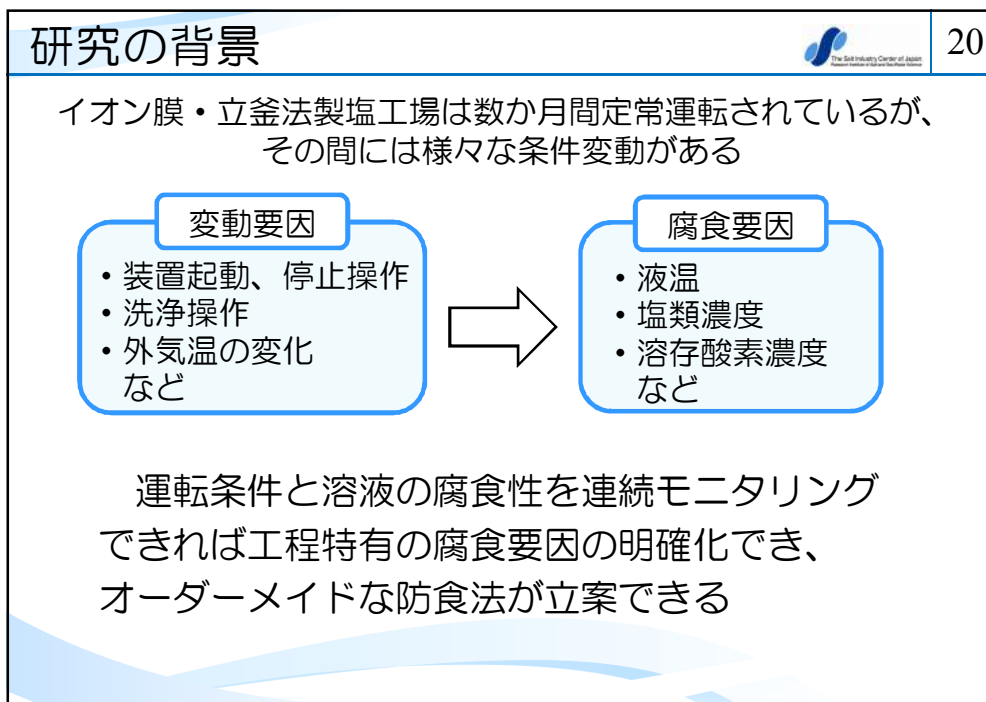
*マグネシウムイオン濃度(Mg濃度)：塩水の濃縮度の指標








Contents		19
海水総合研究所で実施している 腐食防止技術の研究について紹介する		
<p>①材料選定マップの構築 →任意の温度、組成、圧力（真空度）において使用できる金属を選定する方法を確立する研究</p> <p>②腐食モニタリング技術の開発 →起動、停止、洗浄、外気温変化などによる変動が腐食性に与える影響をモニタリングし、原因に応じた対策を考案する研究</p> <p>③母液中の酸素濃度の推定 →多重効用における母液中の溶存酸素濃度を明らかにする研究</p>		

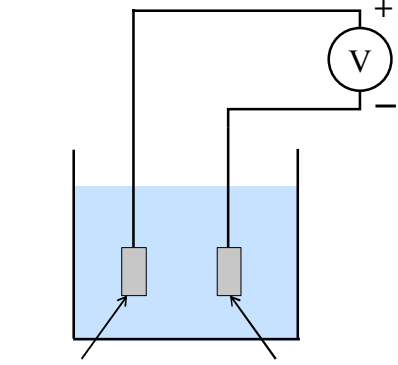


開発した腐食モニタリング方法


21

電位ノイズ法

腐食の発生、修復、進展にともなう微小な自然電位の変化を計測する方法




監視対象金属
(試験体)


基準電極

電圧計

- 高入力抵抗 (10 GΩ以上)
- 高精度 (5-6桁以上)
- 高感度



孔食による自然電位の変化


22

腐食が進行しない場合

不動態被膜

金属

破壊

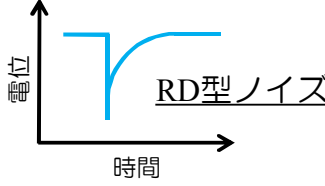
⇌

修復
(再不動態化)

不動態被膜

金属

⇒



腐食が進行する場合

不動態被膜

金属

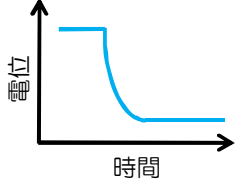
破壊

→

不動態被膜

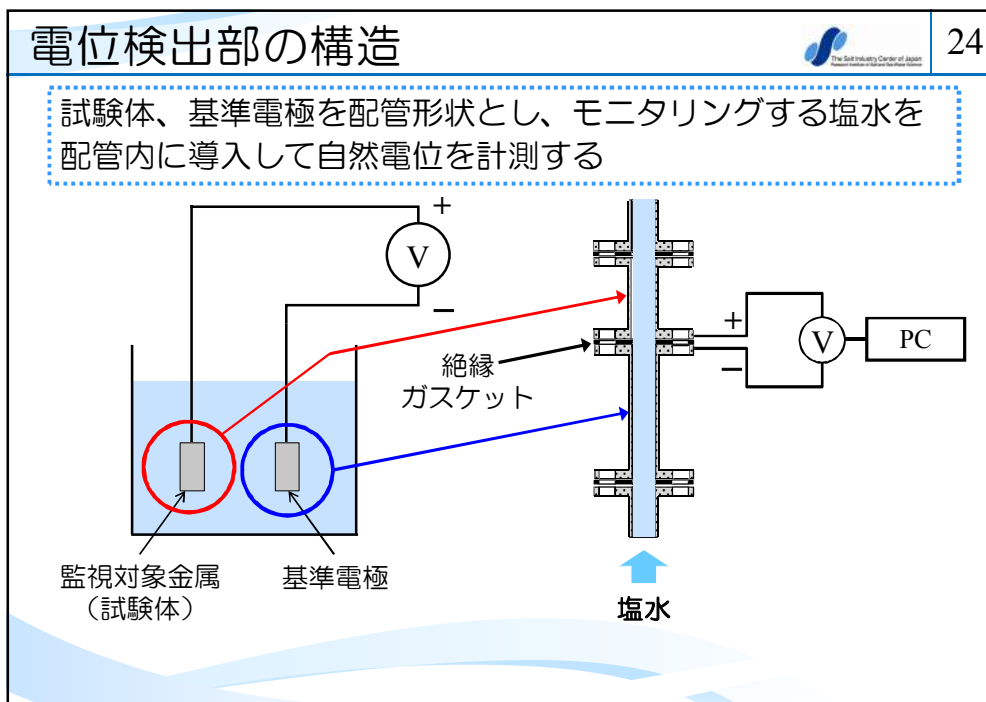
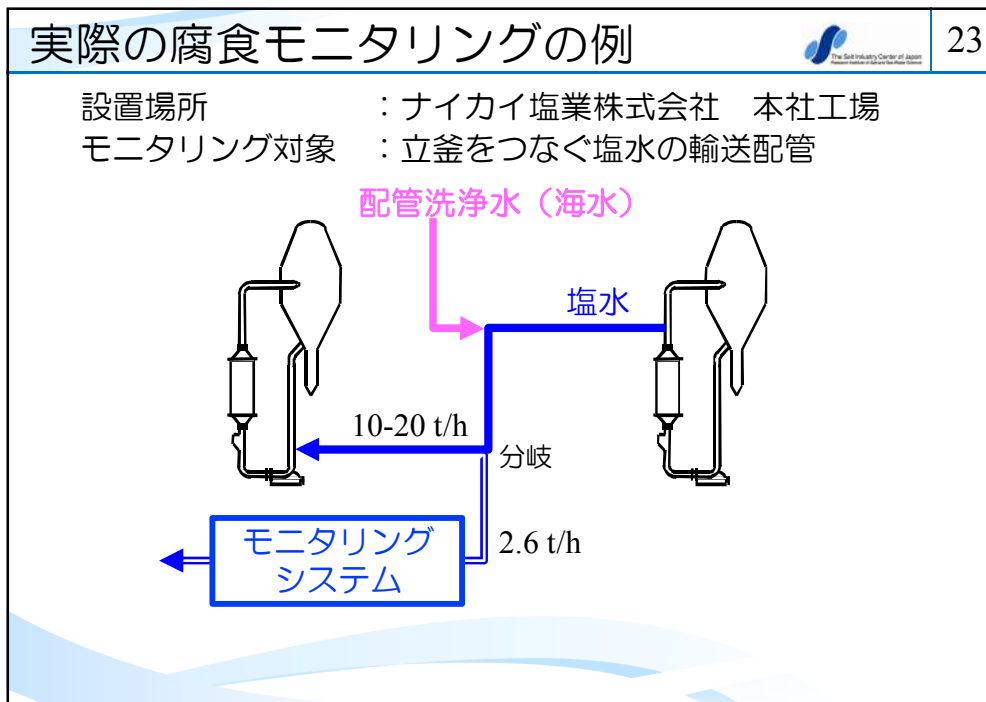
金属

⇒




腐食が激しいと…

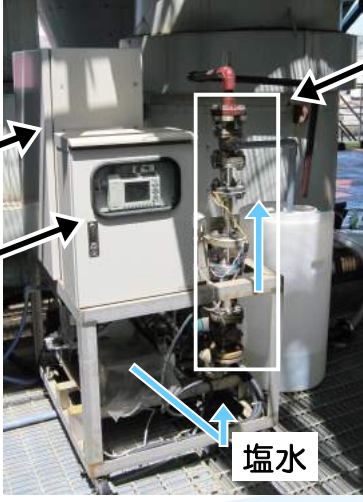
- 電位変動の頻度が増加する
- 電位の低下幅が大きくなる
- 電位の低下する時間が長くなる



モニタリングシステム


25

材質の異なる2つの試験体を設置

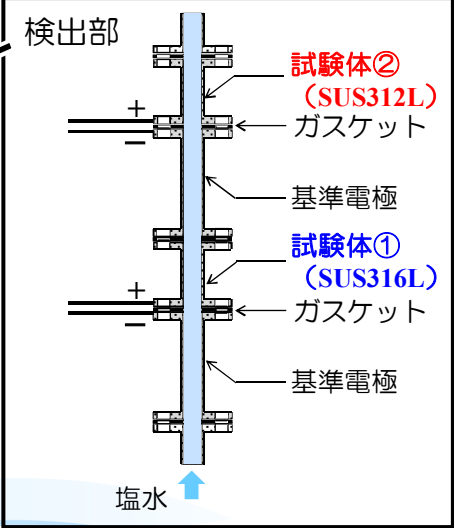


電圧計

記録計

塩水

検出部



試験体② (SUS312L)

ガスケット

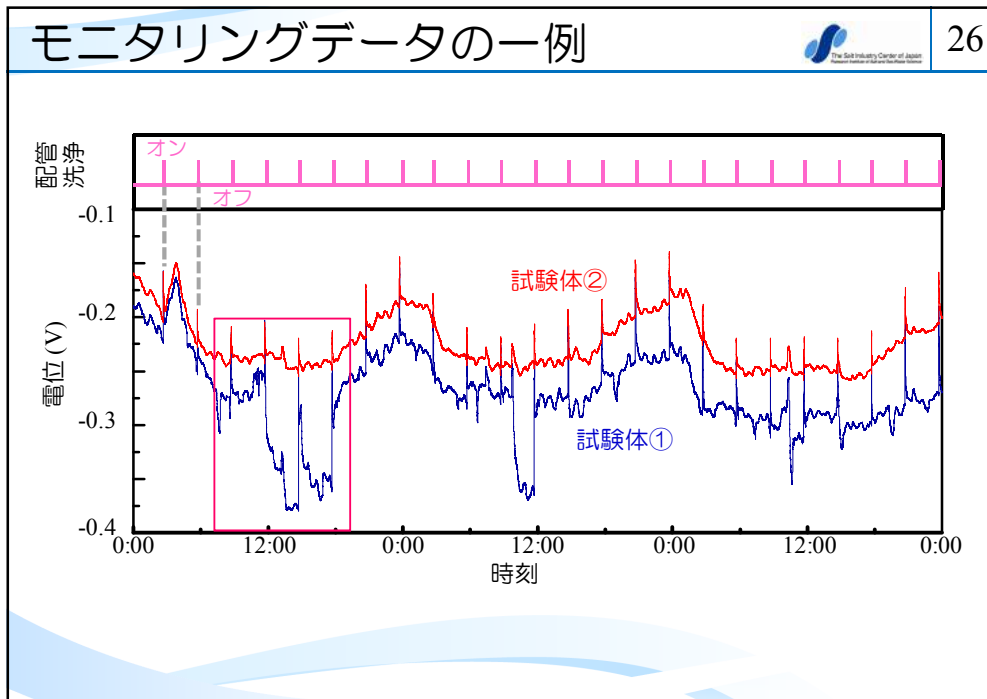
基準電極

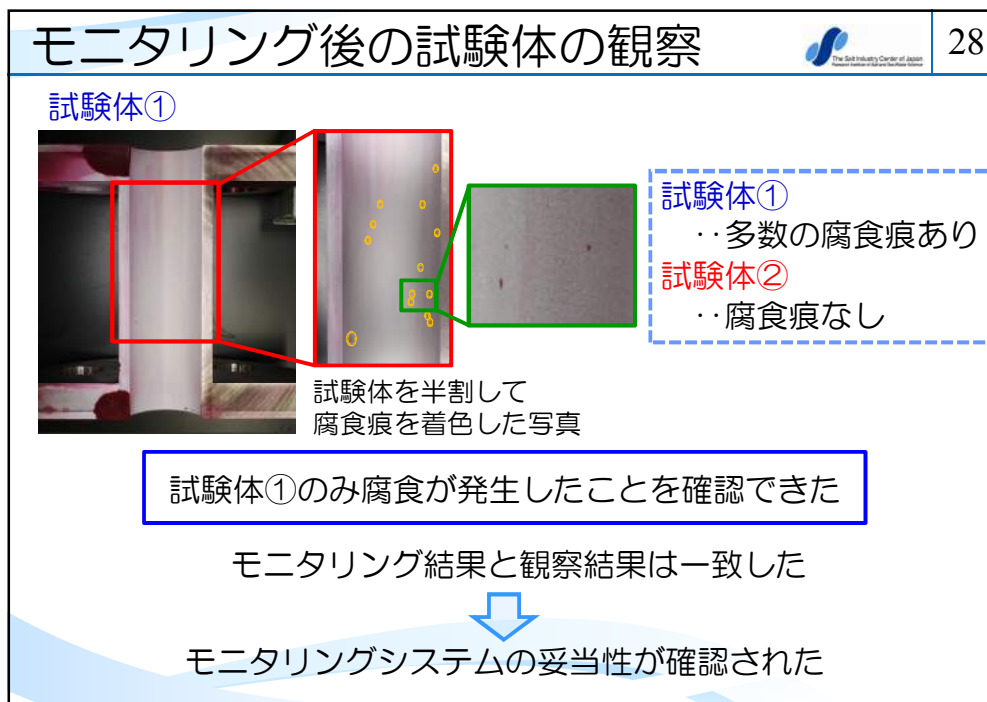
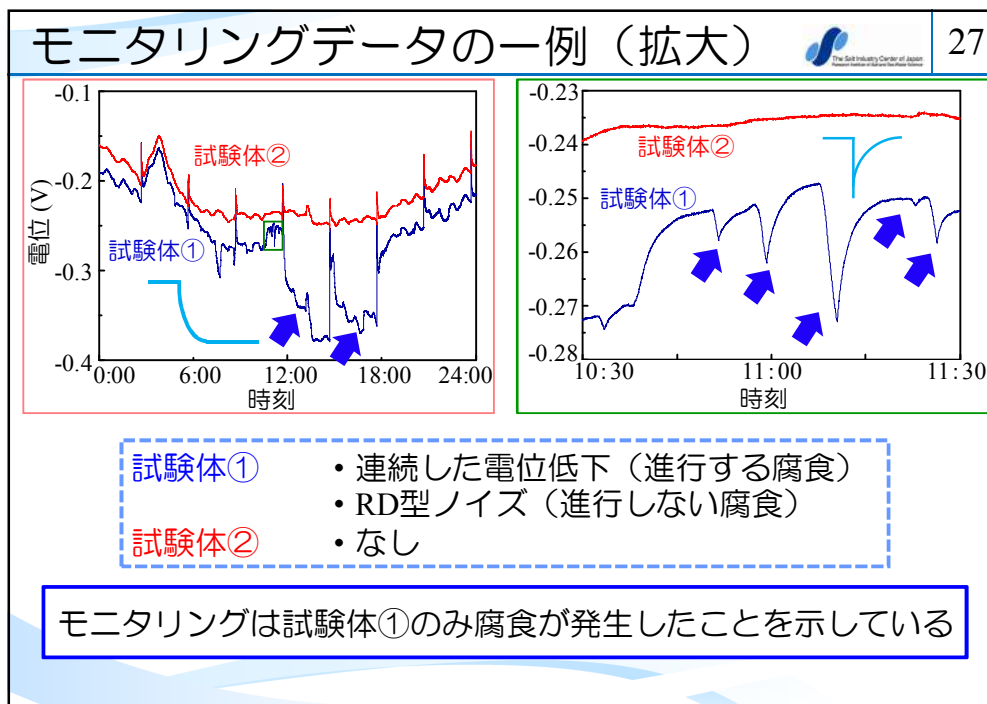
試験体① (SUS316L)

ガスケット

基準電極

塩水

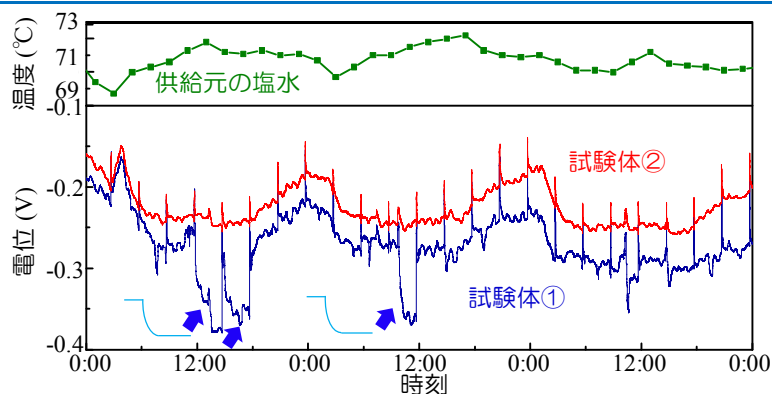




モニタリングからわかること①



29



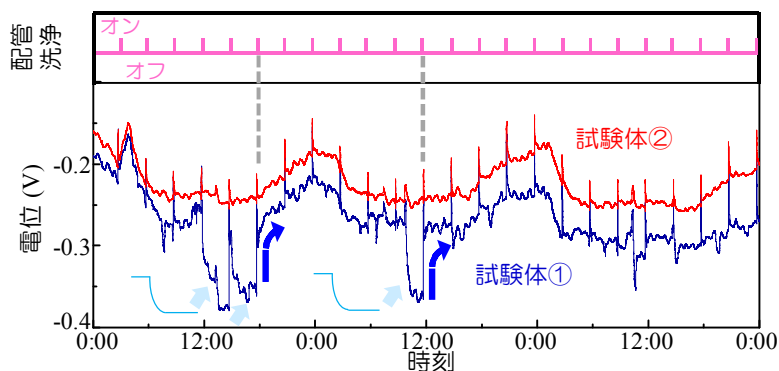
- 塩水温度が高いほど、ベースラインは低い
- ベースラインが低い場合に、連続的な電位低下が見られた

夜間よりも日中のほうが腐食しやすいと診断できる

モニタリングからわかること②



30



配管洗浄により、連続的な電位低下から電位が上昇

詰まり対策の配管洗浄が腐食抑制にも効果があると診断できる

液温、濃度低下による再不動態化？

モニタリングから考案した防食法



31

腐食モニタリングによる診断

- 夜間よりも日中のほうが腐食しやすい
- 配管洗浄により腐食が抑制される

この部位特有の防食法

- 腐食しやすい日中に配管洗浄の回数や時間を増やす

これまでのまとめ



32

電位ノイズ法による腐食モニタリングシステムとモニタリングに基づいて考案した防食法の一例を紹介した。

本システムを用いて様々な箇所での腐食モニタリング、診断を実施している

Contents		33
海水総合研究所で実施している 腐食防止技術の研究について紹介する		
<p>①材料選定マップの構築 →任意の温度、組成、圧力（真空度）において使用できる金属を選定する方法を確立する研究</p> <p>②腐食モニタリング技術の開発 →起動、停止、洗浄、外気温変化などによる変動が腐食性に与える影響をモニタリングし、原因に応じた対策を考案する研究</p> <p>③母液中の酸素濃度の推定 →多重効用における母液中の溶存酸素濃度を明らかにする研究</p>		

研究の背景		34
腐食に影響を与える因子のうち、温度、組成は容易に計測できるが、真空式の立釜における塩水の酸素濃度測定は難しい		
測定が難しい理由		
<ul style="list-style-type: none"> • 立釜内は減圧されている →立釜内からサンプリングすると大気から酸素が混入して精度を欠く • 母液中には酸素以外の酸化還元物質（銅、鉄イオンなど）が存在する →測定時、誤差の要因となる 		
現状、立釜における母液中の溶存酸素濃度を測定した報告はない		
測定できれば・・・		
<ul style="list-style-type: none"> • より現実的な材料選定マップが作成できる • 煮詰工程の溶存酸素を管理できる可能性がある 		

酸化還元滴定（公定法）		35	
Winkler法		酸素の存在により生成するヨウ素の濃度を測定することで溶存酸素濃度を求める方法	
①塩水の充填	②マンガン、ヨウ化物イオンの添加	③酸の添加	④滴定
			
	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$	$\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

酸化還元滴定法の特徴		36	
メリット		<ul style="list-style-type: none"> 測定精度が高い 	
デメリット		<ul style="list-style-type: none"> 薬剤の使用 手動（再現性、安全性が低い） 酸素以外の酸化剤が存在すると計測できない 	

市販溶存酸素計		37
堀場製作所製 原理：隔膜電極式	ハックウルトラ製 原理：隔膜電極式	
 <p>直径1.5 cm 10 cm</p>		

溶存酸素計の特徴		38
<div style="border: 1px solid blue; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">メリット</div> <ul style="list-style-type: none"> • 連続測定が可能 • インライン測定が可能 		
<div style="border: 1px solid red; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">デメリット</div> <ul style="list-style-type: none"> • 正確に計測するためには塩分補正、温度補正のための検量線が必要（公定法で測れなければ検量線が作成できない） 		

再現試験による溶存酸素濃度の推定



39

我々はモデル装置で立釜内と同等の運転条件を再現し、装置に直接薬剤を添加する酸化還元滴定法により溶存酸素濃度を測定することを試みている



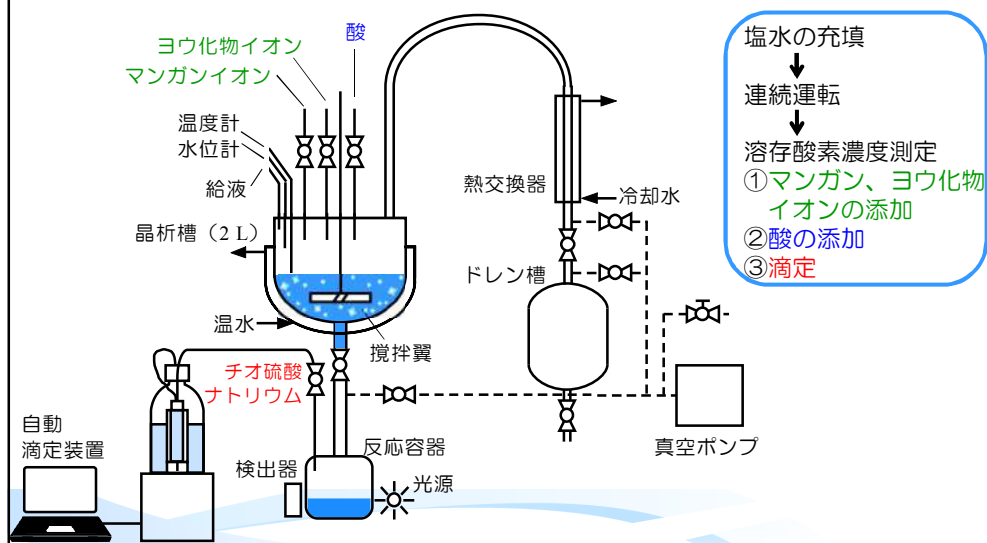
- ①製塩工場の塩水に含まれる溶存酸素濃度を推定できる
→より現実的な材料選定マップが作成できる
- ②市販溶存酸素計の計測値の精度検証、補正ができる
→煮詰工程の溶存酸素を管理できる可能性がある

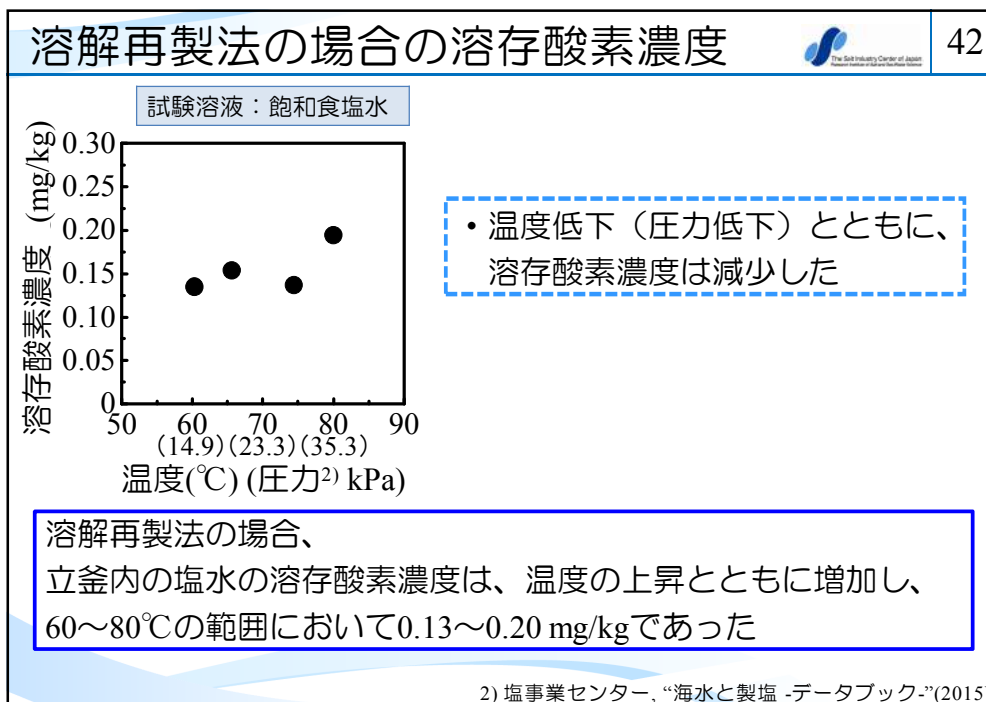
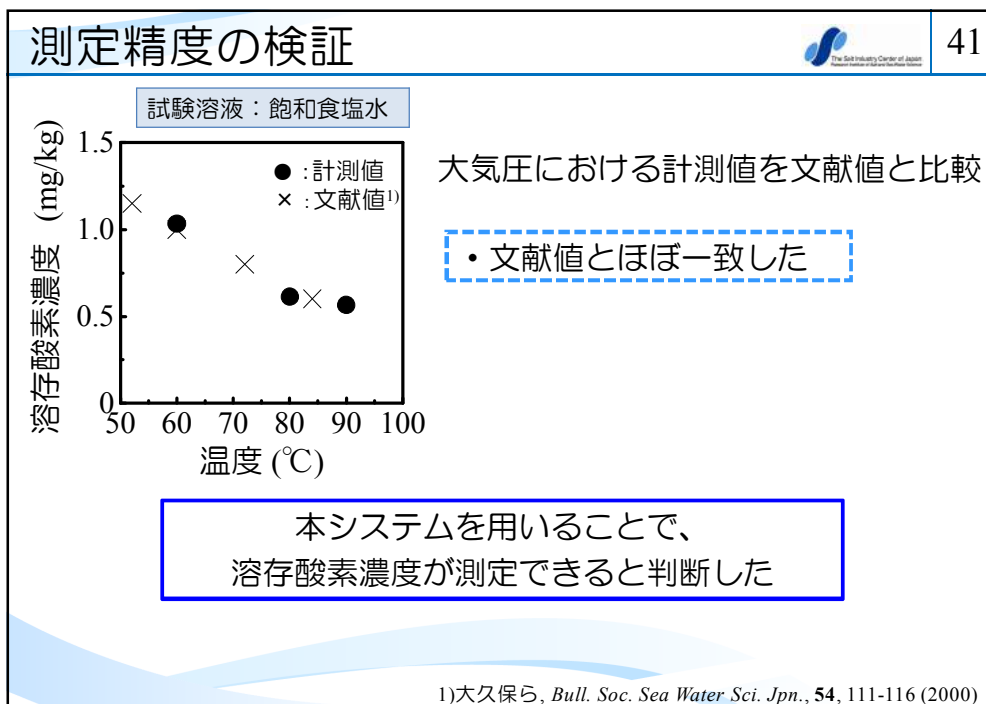
考案した溶存酸素濃度測定システム



40

小型晶析装置を立釜と同じ塩水組成、温度、蒸発速度で運転し、直接薬剤を添加して溶存酸素濃度を測定する





これまでのまとめ



43

2種の溶存酸素濃度測定方法と、立釜内の塩水の溶存酸素濃度を計測するオリジナルのシステムについて紹介しました。

考案した溶存酸素濃度測定システムを用いて、溶解再製法における立釜内の溶存酸素濃度を推定しました。

今後は・・・

イオン膜・立釜法における立釜内の塩水に含まれる溶存酸素濃度を推定します。

最後に



44

弊所において取り組んでいる腐食防食技術について紹介しました。

私たちは装置の腐食トラブルの低減に少しでも貢献できるよう、日々研究に取り組んでおります。

紹介した技術や、その他の腐食問題について、ご意見ならびにご要望がございましたら、お気軽にご相談ください。