

# 製塩環境への電気防食システム適用可能性の検討

雅 楽 川 伸<sup>\*1</sup>、大久保 和也<sup>\*2</sup>

## 要 旨

電気防食システムの製塩プラントへの適用の可否、効果および実機適用上の問題点を調査するため、製塩工場の蒸発缶を用いて各種の金属材料について実施し、製塩コスト削減に有効な方法として適用可能なことが示唆された。

## 1. 緒 言

製塩における母液の温度および塩素イオン濃度は、最大で各々約120℃、220g/kgにもなる。製塩工程は概して過酷な腐食環境であり、蒸発缶・伝熱管・配管類などは、常にこのような高温高塩分濃度の環境に晒されている。

腐食を防止する方法としては、

○環境処理による防食（溶存酸素の除去・腐食抑制剤の添加 etc.）

○電気化学的防食（流電陽極方式・外部電源方式 etc.）

○被覆による防食（めっき・塗装 etc.）

がある。

これらの内、流電陽極方式による電気化学的防食は、以前から一部の製塩プロセスに使用されてはいるが、陽極材料として用いる亜鉛などが母液中へ溶出することとなるため、製品品質への影響が懸念される。本資料は、電気化学的防食の内、外部電源方式について検討したものである。

一般的な外部電源方式による電気防食法は、定電流・定電圧方式であるため、環境の変化への対応が困難であるのに対して、今回試験に用いたサブコール社（フィンランド）の電気防食システムは、防食対象物の電位をモニタリングすることにより、環境変化に対応して防食電流をコントロールし、防食対象物を常に一定の電位に保つことができる、画期的な外部電源防食システムである。

そこで、現在製塩工程で用いられている各種金属材料の製塩環境での腐食特性を把握するとともに、電気防食システム構成を決定するための基礎データを収集し、製塩

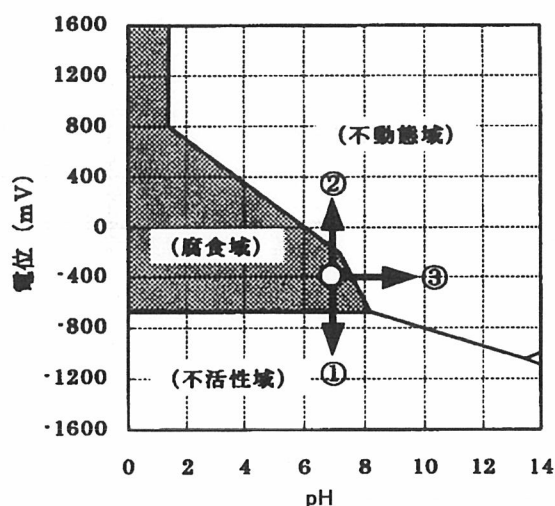


図1 鉄の腐食図

コストの低減（主に修繕費・減価償却費）を図るべく、本システムの製塩プラントへの適用の効果を検討した。

## 2. 電気防食の原理

図1に鉄の腐食図を示す。中性の水溶液中では鉄の腐食電位は概ね-400mVと図中○印の位置にあるので、腐食反応が起こり得る状態にあることがわかる。防食するためには、図に示した矢印のように腐食域から不動態域あるいは不活性域へと電位あるいはpHを変化させてやればよい。鉄を不活性域にするためには、①で示したように、電位を低くすることが必要となるが、これは鉄よりも電位の低い金属と接触させるか、あるいは外部の電源を用いて鉄に電子を供給することによって行われる。

\*1 現在、日本たばこ産業㈱北関東工場

\*2 現在、日本たばこ産業㈱品質分析部

これがカソード防食法の原理である。鉄では腐食域より高い電位に不動態域があるので、②で示したように電位を高くすることによっても腐食を防ぐことができる。これをアノード防食法という。③はアルカリ化であり、pHを変えることでも不動態域に持ち込むことができる。電気防食法は①および②であり、電位を高くする②のアノード防食法は特殊な方法で事例も限られている。一般に広く利用されているのは電位を低くする①のカソード防食法である。

### 3. 試験場所の選定

テストプローブは、腐食に対してより過酷な環境である高温缶の循環ラインに設置することとし、試験場所については、

- a. 単独で運転停止可能な設備であること。
- b. テストプローブを設置するための口径φ100mm程度のノズルがあること。

を前提に、讃岐塩業㈱のNo. 5号缶（第2効用缶）を選定した。なお、この缶の状態は以下のとおりであり、テストプローブを設置したノズルを図2に、テストプローブおよびその設置状況を写真1、2に示す。

- 溶液温度：70～90℃（通常約75℃）
- 溶液pH：6～7
- 溶液塩分濃度：28%程度
- 圧力：2 kg/cm<sup>2</sup>G程度
- 溶液流速：1.8m/sec程度
- 溶存酸素濃度：0.3～0.4mg/kg
- ノズル材質：SUS316
- メイン配管材質：SS400 + SUS316

### 4. 試験の概要

#### 4.1 期間

1999.12.13～18

#### 4.2 材質

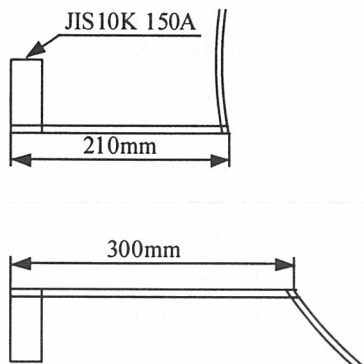


図2 プローブを設置したノズルの図面

試験に用いた材質は、SS400, SUS304, SUS316, NAS254N, Hastelloy C22, およびMonel 400の6種類であり、その化学成分を表1に示す。

#### 4.3 測定項目

##### a. ポラリゼーションスキャンと腐食電位

外部電源方式による電気防食法では、防食対象となる金属材料の電位を不動態域あるいは不活性域にするため、まずその金属の電位と腐食の特性を把握することが必要となる。腐食速度は電流に比例するため、このことは金属の電位とその時流れる電流の関係を求めることに等しい。この電位－電流の関係を示した曲線を分極曲線（Polarization Curve）といい、これを得るために、不溶性電極・照合電極・直流電源装置および電流制御装置を用いて行われるのがポラリゼーションスキャンである。

不動態化金属の典型的な分極曲線の例を図3に示す。スキャンは通常低電位側から高電位側へと行われるが、この過程で流れる電流は一度0になる。0になるまでの電流をカソード電流といい、この領域は還元反応となるため、ある程度大きなカソード電流の流れる電位では金属は全く腐食しない。流れる電流が0になった以降、更に電位を上昇させると、再び電流が流れ出す。ここから

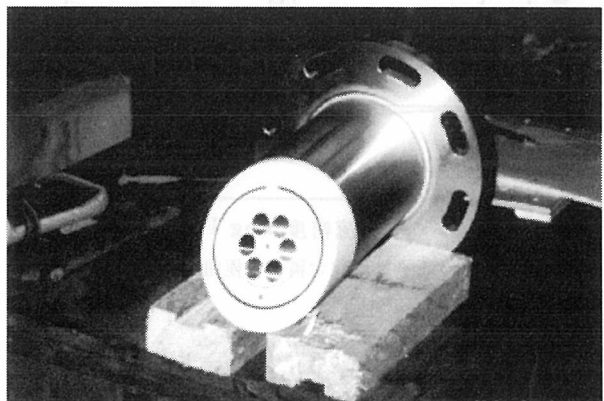


写真1 テストプローブ

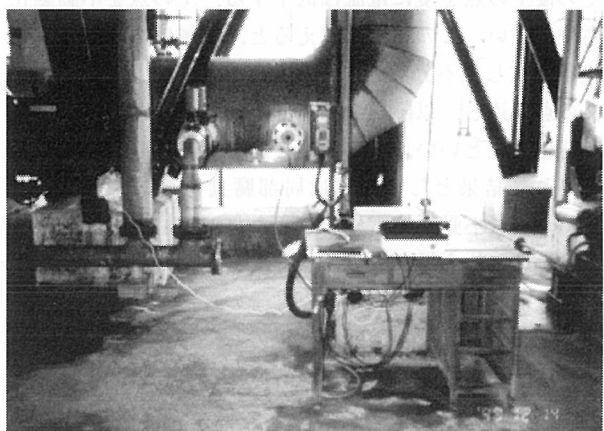


写真2 設置状況

表1 試験材質の化学成分

|                |          |          |         |          |          |              |              |            |            |
|----------------|----------|----------|---------|----------|----------|--------------|--------------|------------|------------|
| SS400          | P        | S        |         |          |          |              |              |            |            |
|                | 0.050%以下 | 0.050%以下 |         |          |          |              |              |            |            |
| SUS304         | C        | Si       | Mn      | P        | S        | Ni           | Cr           |            |            |
|                | 0.08%以下  | 1.00%以下  | 2.00%以下 | 0.045%以下 | 0.030%以下 | 8.00~10.50%  | 18.00~20.00% |            |            |
| SUS316         | C        | Si       | Mn      | P        | S        | Ni           | Cr           | Mo         |            |
|                | 0.08%以下  | 1.00%以下  | 2.00%以下 | 0.045%以下 | 0.030%以下 | 10.00~14.00% | 16.00~18.00% | 2.00~3.00% |            |
| NAS254N        | C        | Si       | Mn      | P        | S        | Ni           | Cr           | Mo         | N          |
|                | 0.03%以下  | 1.00%以下  | 1.00%以下 | 0.025%以下 | 0.01%以下  | 24.0~26.0%   | 22.0~24.0%   | 4.0~6.0%   | 0.17~0.22% |
| Hastelloy C 22 | Ni       | Cr       | Mo      | Fe       | W        |              |              |            |            |
|                | 残部       | 22%      | 13%     | 4%       | 3%       |              |              |            |            |
| Monel400       | C        | Si       | Mn      | S        | Ni       | Fe           | Cu           |            |            |
|                | 0.3%以下   | 0.5%以下   | 2.0%以下  | 0.024%以下 | 63.0%以上  | 2.5%以下       | 28.0~34.0%   |            |            |

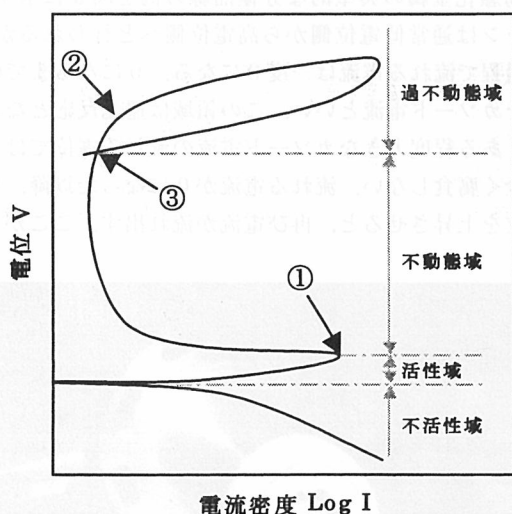


図3 不動態化金属の分極曲線の例

の電流をアノード電流といい、カソード電流とは電流の向きが反対である。カソード電流からアノード電流へと変わった直後は、急激に電流が増大することとなるが、その後①の点を境に電流は低下する。①の点を不動態化電位といい、この電位を越えると、金属は表面に酸化被膜を形成し、不動態化する。更に電位を上昇させると、②の点に達し、以降電流は再び増大する。②の点を過不動態化電位といい、この電位を越えると、酸化被膜が破壊され、結果として金属は局部腐食を起こすこととなる。②の過不動態化電位を越えた後、電位の上昇を停止し、逆に電位を低下させるが、すぐには電位上昇時の電流までは低下しない。電位上昇時の電流と等しくなるまで電位を低下させ、③の点を求める。この段階でポラリゼーションスキャンは終了である。③の点を孔食臨界電位または再不動態化電位という。

腐食は電気化学反応であるため、腐食電流を知ること

ができれば、ファラデーの法則によって、以下の式のように腐食速度を推定することができる。

$$M \times I \times S \times t / 1000 = n \times F \times W$$

但し、M：金属の原子量

I：腐食電流密度 (mA/cm<sup>2</sup>)

S：表面積 (cm<sup>2</sup>)

t：時間 (sec)

n：原子のイオン価 (-)

F：ファラデー定数96,485 (C/eq)

W：金属の溶解重量 (g)

$$W = (M \times I \times S \times t) / (n \times F \times 1000)$$

$$L = (M \times I \times t) / (n \times F \times \rho \times 1000)$$

但し、L：金属の溶解深さ (cm)

$\rho$ ：金属の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$$L \text{ (mm/year)} = (M \times I) / (n \times \rho) \times 3.2685$$

.....(1)

本試験のポラリゼーションスキャンは、各材質とも20mV/minのスキャン速度で行った。但し、SS400およびHastelloy C22以外の材質については、より精密な結果を引き出すことを目的として、10mV/minのスキャン速度でも行った。また、自然腐食電位を把握するため、試験期間中概ね20min間隔で各材質の電位を測定した。これらの電位の測定には、全て銀/塩化銀照合電極を用いた。

#### b. 防食電流と電位の安定性

ポラリゼーションスキャンにより得られた各材質の防食電位 (SS400は不活性域、SS400以外は不動態域) に分極し、ICCP (Impressed Current Cathodic Protection) に必要となる防食電流を把握するとともに、電位安定性のCheckを行った。

#### c. ガルバニック腐食電流

表2 ポラリゼーションスキャンと腐食電位測定結果一覧

|                |         | SS400    | SUS304    | SUS316    | NAS254N   | Hastelloy C-22 | Monel400  |
|----------------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|----------------|-----------|
| 不動態化電位 (mv)    |         | -        | -715      | -700      | -620      | -360           | -370      |
| 過不動態化電位 (mv)   |         | -        | -305      | -235      | -180      | +440           | -215      |
| 孔食臨界電位 (mv)    |         | -        | -345      | -295      | -230      | -              | -235      |
| 自然電位 (mv)      |         | -600     | -330      | -270      | -40       | +200           | -230      |
| 安全な電位範囲 (mv)   |         | < -800   | -565~-400 | -550~-345 | -500~-280 | -200~+340      | -320~-280 |
| 腐食速度<br>(mm/y) | 非防食     | as. 全面腐食 | 0.8       | <0.1      | <0.1      | <0.1           | 0.1~0.3   |
|                |         | as. 局部腐食 | -         | 3         | 2         | 1              | 2         |
|                | サブコール防食 | <0.001   | <0.01     | <0.01     | <0.1      | -              | <0.1      |

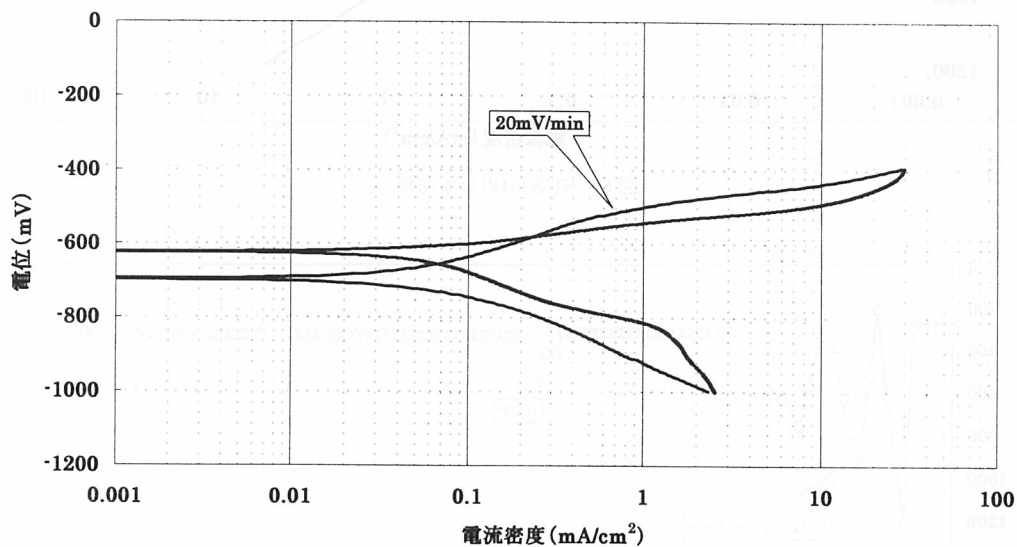


図4 SS400の分極曲線

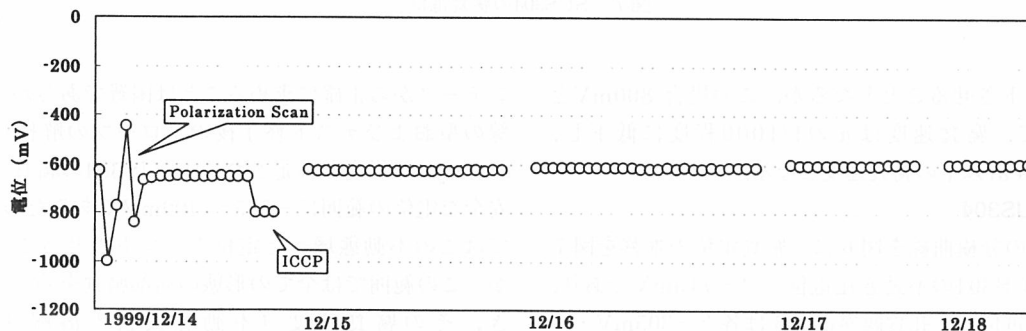


図5 SS400の腐食電位

テストプローブのTi電極を用いて、TiとSUS304、SUS316およびHastelloy C22との異種金属接触によるガルバニック腐食電流を測定した。

## 5. 試験結果

### 5.1 ポラリゼーションスキャンと腐食電位

各材質のポラリゼーションスキャンと腐食電位の測定結果一覧を表2に示す。

ポラリゼーションスキャンにより、各材質とも、各々

適した防食電位の範囲が明確となり、また非防食時およびサブコール防食適用時の腐食速度が推定された。

#### 5.1.1 SS400

SS400の分極曲線を図4に、腐食電位の推移を図5に示す。自然電位は-600mVであり、その腐食電流密度は0.07mA/cm<sup>2</sup>程度である。最も多く見られるSS400の腐食形態は全面腐食であり、非防食時の腐食速度は、(1)式により0.8mm/year程度となる。SS400はこの電位範囲では不動態域に達しないため、ICCPでは不活性域へと

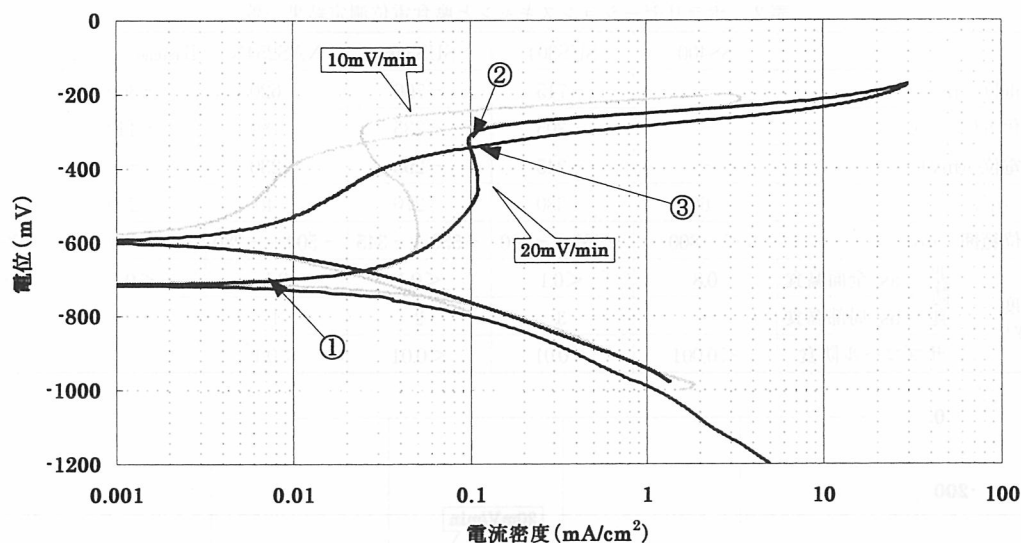


図6 SUS304の分極曲線

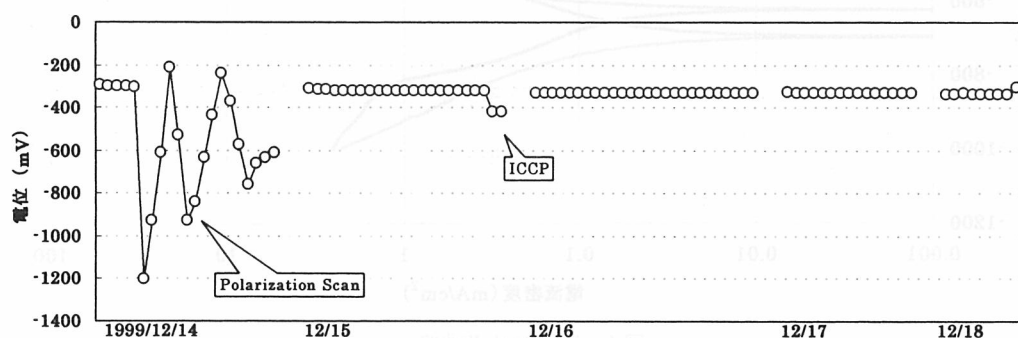


図7 SUS304の腐食電位

電位をシフトさせることとなるが、この場合-800mVとすることで、腐食速度は元の1/1000程度に低下し、0.001mm/year以下の腐食速度となる。

### 5.1.2 SUS304

SUS304の分極曲線を図6に、腐食電位の推移を図7に示す。SUS304の不動態化電位①は-715mVであり、過不動態化電位②・孔食臨界電位③は各々-305mV・-345mVである。自然電位は-330mVであり、その腐食電流密度は、スキャン速度20mV/minで0.095mA/cm<sup>2</sup>、10mV/minで0.023mA/cm<sup>2</sup>程度とスキャン速度の減少とともに低下している。この種の材質では、安定するための時間が与えられれば、不動態被膜がより密になり絶縁性が良くなるため、腐食電流密度は低下し、一般に分極曲線から得られる腐食電流密度の1/10程度となる。このことから、非防食時の腐食速度は、その形態を全面腐食とすれば、(1)式により0.1mm/year以下となるが、SUS304の自然電位は孔食臨界電位をやや越えており、局部腐食を起こす危険性が大きい。局部腐食速度は、陽極・陰極となる面積の比率が不明確であるため、スキャ

ンデータから正確に求めることは困難であるが、分極曲線の型およびテスト終了後のプローブの解析結果から3mm/year程度と推定される。SUS304の腐食に対する安全な電位の範囲は-565~-400mVであるため、ICCPではこの不動態域へと電位をシフトさせることとなるが、この範囲では全ての形態の局部腐食を防ぐことができ、その腐食速度（不動態被膜の溶解速度）は0.01mm/year以下である。

### 5.1.3 SUS316

SUS316の分極曲線を図8に、腐食電位の推移を図9に示す。SUS316の不動態化電位①は-700mVであり、過不動態化電位②・孔食臨界電位③は各々-235mV・-295mVである。自然電位は-270mVであり、その腐食電流密度は、スキャン速度10mV/minで0.034mA/cm<sup>2</sup>程度である。このことから、非防食時の腐食速度は、その形態を全面腐食とすれば、(1)式により0.1mm/year以下となるが、SUS316の自然電位はSUS304同様、孔食臨界電位をやや越えているため、局部腐食を起こす危険性が大きく、その腐食速度は、2mm/year程度と推定され

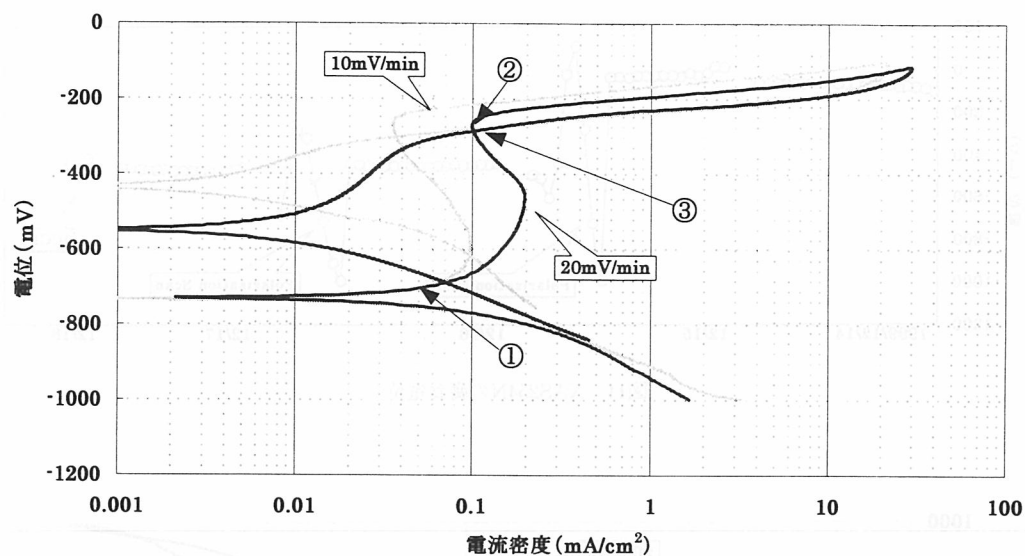


図8 SUS316の分極曲線

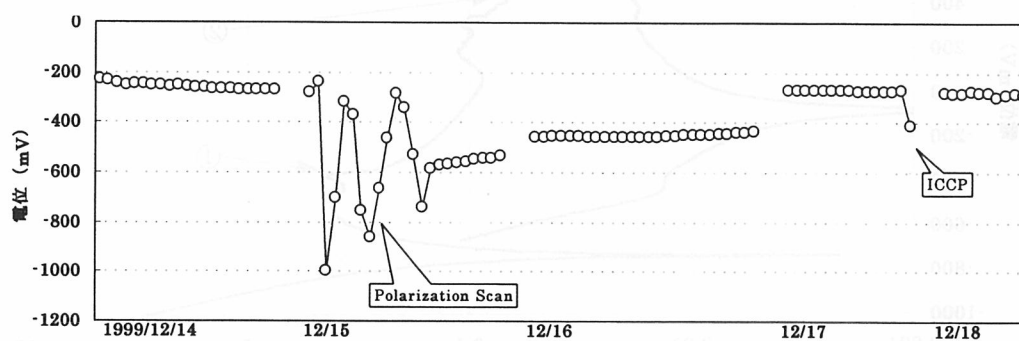


図9 SUS316の腐食電位

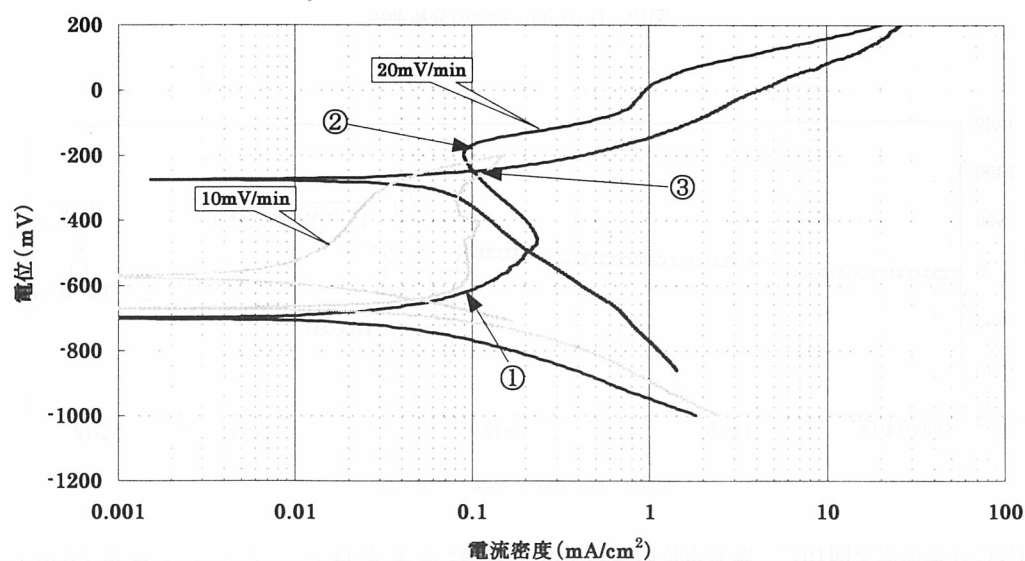


図10 NAS254Nの分極曲線

る。SUS316の腐食に対する安全な電位の範囲は $-550$ 
 $\sim -345$ mVであるため、ICCPではこの不動態域へと電位をシフトさせることとなるが、この範囲では全ての形

態の局部腐食を防ぐことができ、その腐食速度は $0.01$ mm/year以下である。

#### 5.1.4 NAS254N

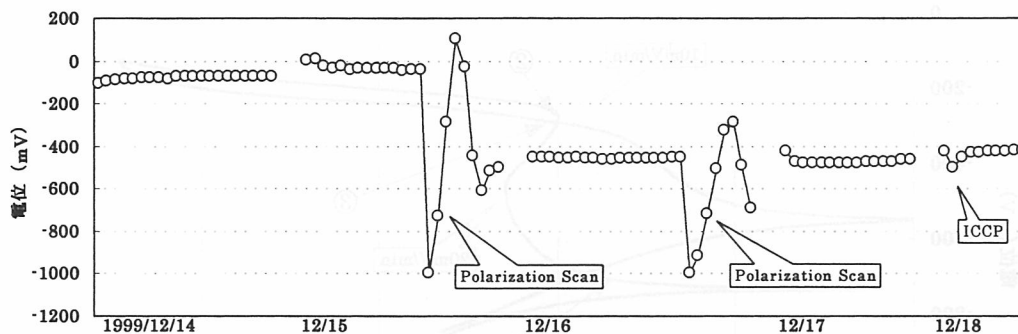


図11 NAS254Nの腐食電位

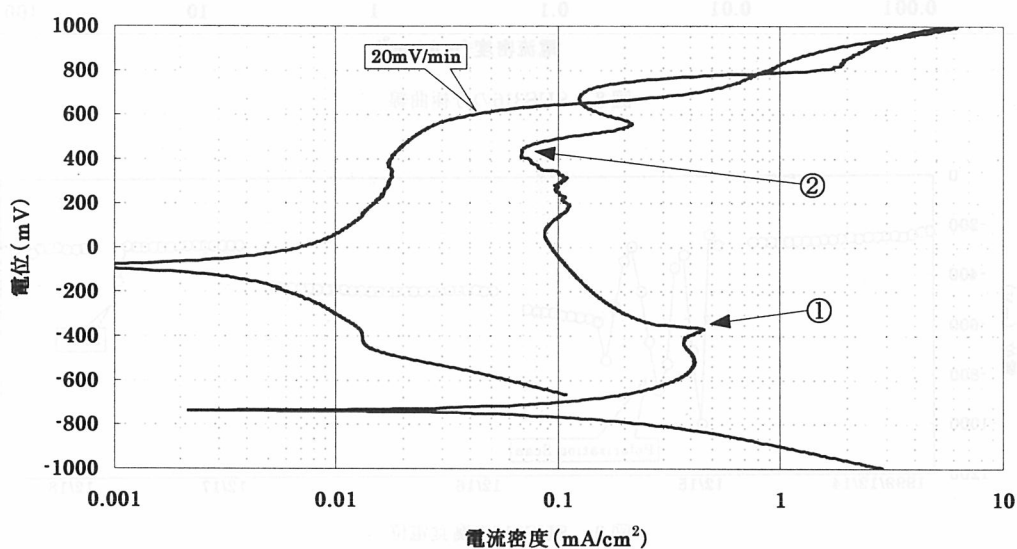


図12 Hastelloy C22の分極曲線

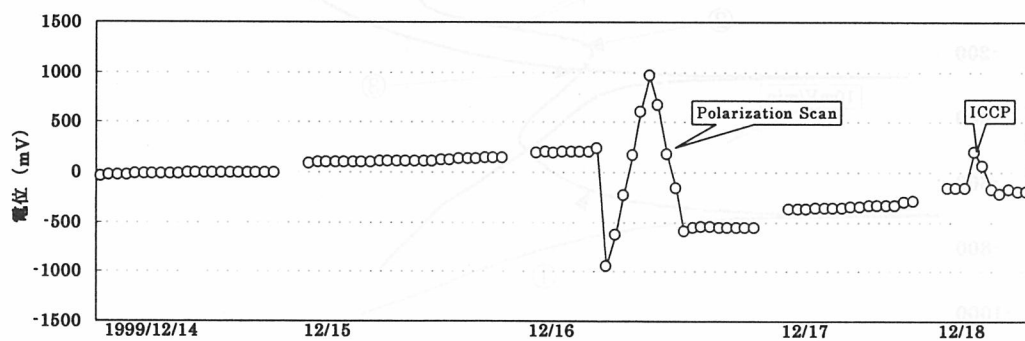


図13 Hastelloy C22の腐食電位

NAS254Nの分極曲線を図10に、腐食電位の推移を図11に示す。NAS254Nの不動態化電位①は $-620\text{mV}$ であり、過不動態化電位②・孔食臨界電位③は各々 $-180\text{mV}$ ・ $-230\text{mV}$ である。電位はスキャン前後で大きく異なるが、スキャン後の低い電位は平衡まで回復する前のものであり、自然電位は $-40\text{mV}$ である。不動態域の

腐食電流密度は、スキャン速度 $10\text{mV/min}$ で $0.081\text{mA/cm}^2$ 程度であり、このことから、非防食時の腐食速度は、その形態を全面腐食とすれば、(1)式により $0.1\text{mm/year}$ 程度となる。NAS254Nは、SUS304・SUS316に比して局部腐食を起こす危険性は小さいが、それでも $1\text{mm/year}$ 程度の局部腐食速度と推定される。

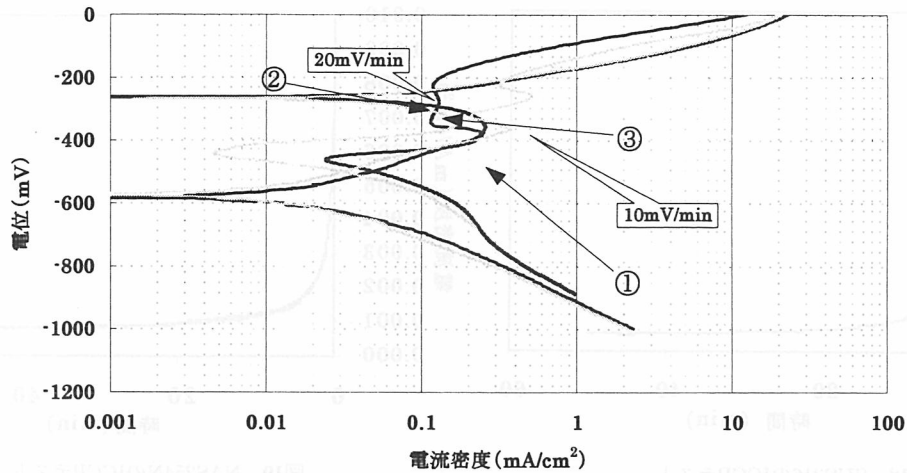


図14 Model 400の分極曲線

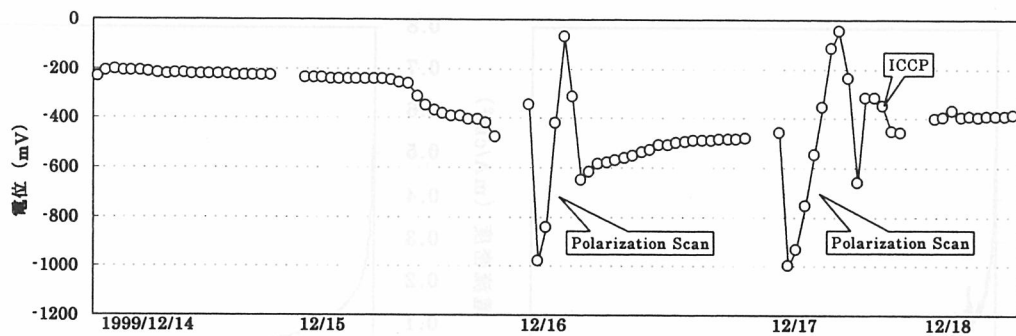
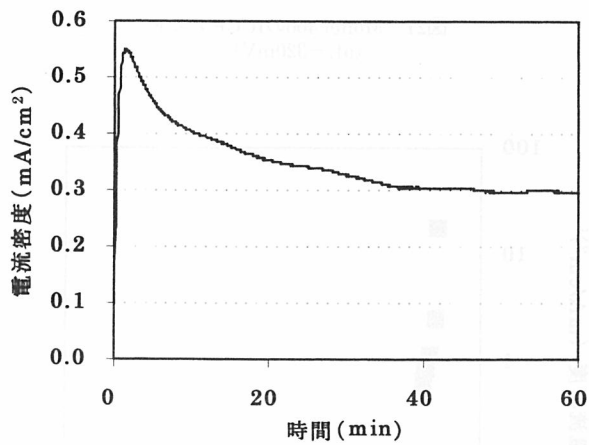
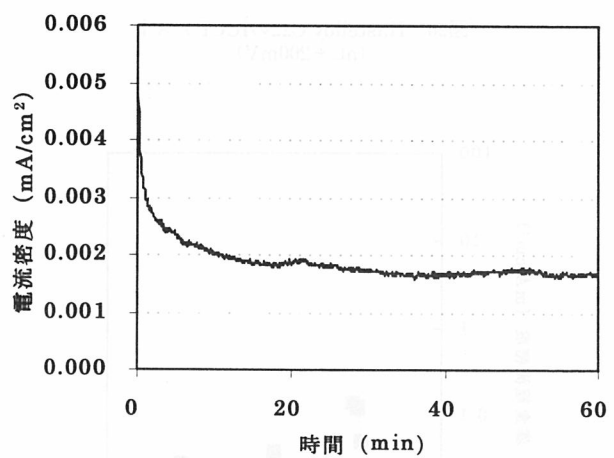


図15 Model 400の腐食電位


 図16 SS400のICCPテスト  
(at. -800mV)

 図17 SUS304のICCPテスト  
(at. -420mV)

NAS254Nの腐食に対する安全な電位の範囲は-500～-280mVであり、この範囲では全ての形態の局部腐食を防ぐことができ、その腐食速度は0.1mm/year以下である。

#### 5.1.5 Hastelloy C22

Hastelloy C22の分極曲線を図12に、腐食電位の推移を図13に示す。Hastelloy C22の不動態化電位①は-

360mVであり、過不動態化電位②は+440mVと非常に高いレベルである。また、孔食臨界電位は存在しない。NAS254N同様、スキャン後の低い電位は平衡まで回復する前のものであり、自然電位は+200mVである。その腐食電流密度は、スキャン速度20mV/minで0.070mA/cm<sup>2</sup>程度であり、このことから、非防食時の腐

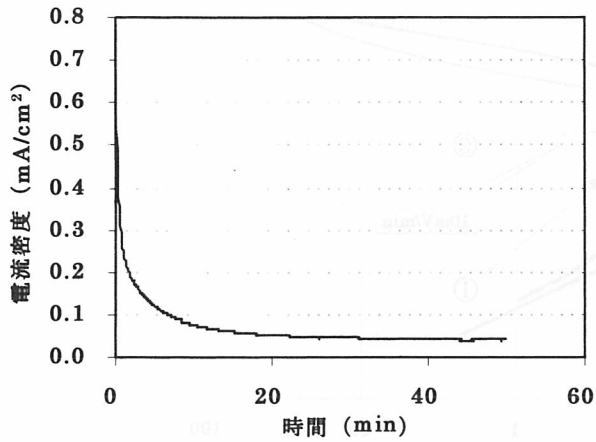


図18 SUS316のICCPテスト  
(at. -460mV)

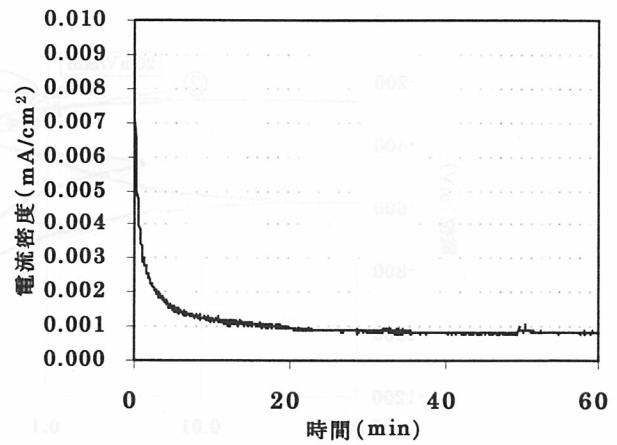


図19 NAS254NのICCPテスト  
(at. -500mV)

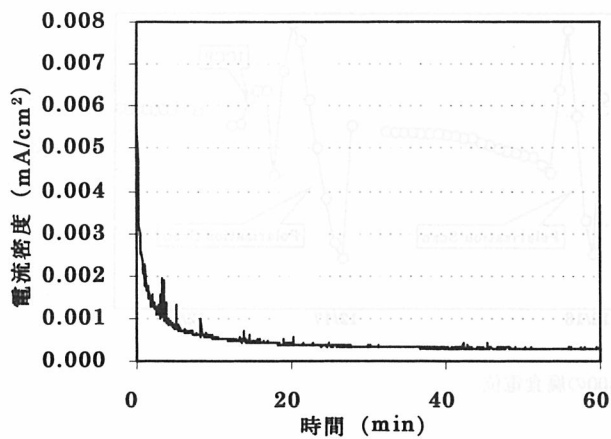


図20 Hastelloy C22のICCPテスト  
(at. +200mV)

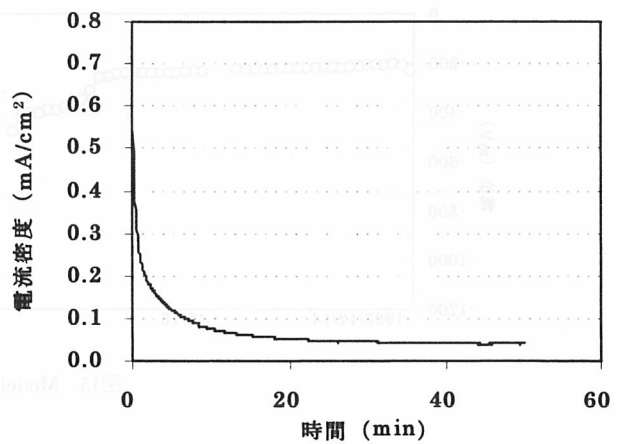


図21 Monel 400のICCPテスト  
(at. -320mV)

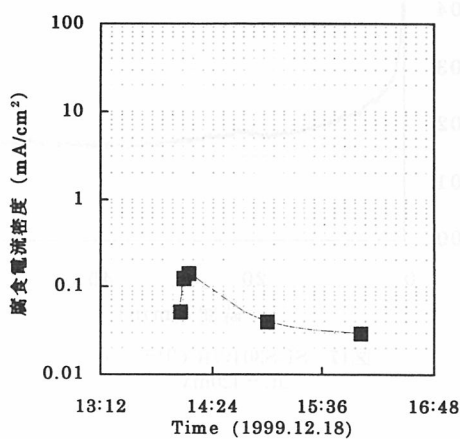


図22 TiとSUS304のガルバニック腐食

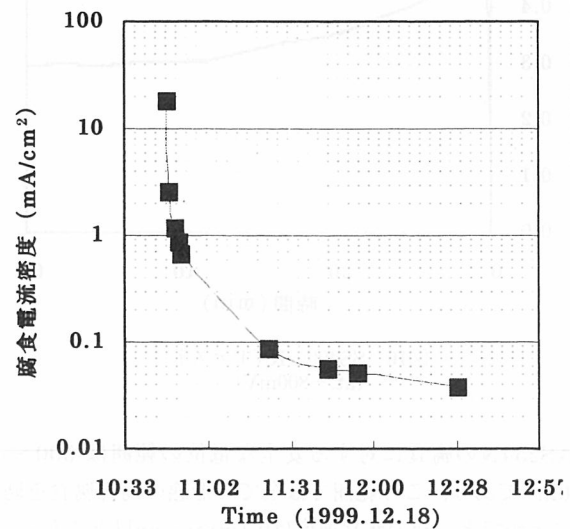


図23 TiとSUS316のガルバニック腐食

表3 電気防食システムの構成と設備取得費用

|                    | システム構成                     |                             |                             |                             |                           | 設備取得費用    |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------|
|                    | 蒸発缶<br>(50m <sup>2</sup> ) | 育晶器<br>(190m <sup>2</sup> ) | 熱交換器<br>(20m <sup>2</sup> ) | パイプ<br>(140m <sup>2</sup> ) | 計<br>(400m <sup>2</sup> ) |           |
| 整流器1<br>(24V, 50A) | —                          | 2set                        | 2set                        | —                           | 4set                      | 6,500万円/基 |
| 整流器2<br>(50V, 50A) | 1set                       | 2set                        | —                           | 4set                        | 7set                      |           |
| 陽極                 | 3set                       | 6set                        | 2set                        | 18set                       | 29set                     |           |
| 照合電極               | 2set                       | 5set                        | 4set                        | 8set                        | 19set                     |           |
| 自動制御装置             | 1set                       | 2set                        | 2set                        | 4set                        | 9set                      |           |

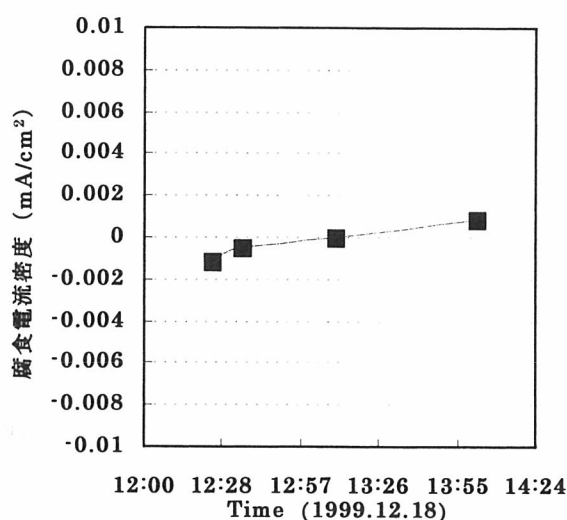


図24 TiとHastelloy C22のガルバニック腐食

食速度は、その形態を全面腐食とすれば、(1)式により0.1mm/year以下となる。Hastelloy C22の腐食に対する安全な電位の範囲は-200～+340mVと広く、また自然電位は完全にこの中に収まっているため、差し迫った腐食の危険性は認められず、この材質についてはICCPの必要性は薄い。

#### 5.1.6 Monel 400

Monel 400の分極曲線を図14に、腐食電位の推移を図15に示す。Monel 400の不動態化電位①は-370mVであり、過不動態化電位②・孔食臨界電位③は各々-215mV・-235mVである。自然電位は-230mVであり、その腐食電流密度は、スキャン速度20mV/minで0.11mA/cm<sup>2</sup>程度である。このことから、非防食時の腐食速度は、その形態を全面腐食とすれば、(1)式により0.1～0.3mm/yearとなるが、Monel 400の自然電位は孔食

臨界電位をやや越えているため、局部腐食を起こす危険性が大きく、その腐食速度は2mm/year程度と推定される。Monel 400の腐食に対する安全な電位の範囲は-320～-280mVと非常に狭いが、この範囲であれば全ての形態の局部腐食を防ぐことができ、その時の腐食速度は0.1mm/year以下である。なお、Monel 400の不動態被膜は弱く、可溶性であると考えられ、また腐食に対する安全な電位の範囲も極めて狭いため、ICCPでの電力消費は増大することとなるが、-650mV以下の不活性域へ電位をシフトすることも選択肢の1つである。

#### 5.2 防食電流と電位の安定性

各材質の防食電位に設定したICCPテストの結果を図16～21に示す。防食電流密度は、Hastelloy C22の0.003mA/cm<sup>2</sup>～SS400の0.3mA/cm<sup>2</sup>まで、材質により大きく異なるが、各材質ともテスト時間(1hr)の中で安定した。このことは、各材質ともICCPにより防食可能であることを示しており、これは今回の試験環境に限らず、溶液温度の異なるような他の製塩工程についても同様である。

#### 5.3 ガルバニック腐食電流

異種金属の接触によるガルバニック腐食電流の測定結果を図22～24に示す。これは、加熱缶チューブをTiに変更したときのガルバニック腐食状況を見るために、補助的に測定したものである。

腐食電流密度は、SUS304・SUS316・Hastelloy C22からTiへ流れているアノード電流密度を示している。アノード電流密度が高くなればなるほど、各材質の腐食速度は速くなることとなる。

TiとSUS304のガルバニック腐食電流密度は0.03mA/cm<sup>2</sup>で、SUS316は0.04mA/cm<sup>2</sup>でほぼ安定した。このことは、腐食形態を全面腐食とすれば、各々0.3mm

/year・0.4mm/yearの腐食速度に相当するが、実際の腐食形態は局部腐食であり、その腐食速度は6～8 mm/year程度と推定され、TiとSUS304または、SUS316の組合せでは、激しい局部腐食が起こる。

また、TiとHastelloy C22のガルバニック腐食電流密度はほとんどゼロであり、この組合せでは腐食の危険性はない。

## 6. まとめ

本電気防食システムを適用する際のシステム構成および設備取得費用を表3に示す。電極は、ロッド状・プレート状・ワイヤー状等、様々なタイプのものがあるが、ここでは壁面への突起を避けるため、壁面に沿ったプレートタイプの電極を想定している。その大きさ(表面積)は、蒸発缶・育晶器・熱交換器の陽極が約480cm<sup>2</sup>、パイプの陽極が約120cm<sup>2</sup>であり、照合電極は約80cm<sup>2</sup>である。

本システムの設備取得費用は、据付費用等の諸費用を含め約6500万円/基である。全蒸発缶への本システムの導入について考えた場合、7社計で総額約30億円の設備投資額となるが、これを導入することにより電気化学的磨耗がほとんど防止(最も多く用いられているSUS316で、防食時の腐食速度は0.01mm/year以下)できるものと考えられることから、設備の耐用年数が延長し、設備償却負担が軽減されるなど、本システムが製塩コスト削減に有効な方法として適用可能なことが示唆された。

最後に、試験にご協力頂いた讃岐塩業株式会社に対し、記してお礼を申し上げたい。

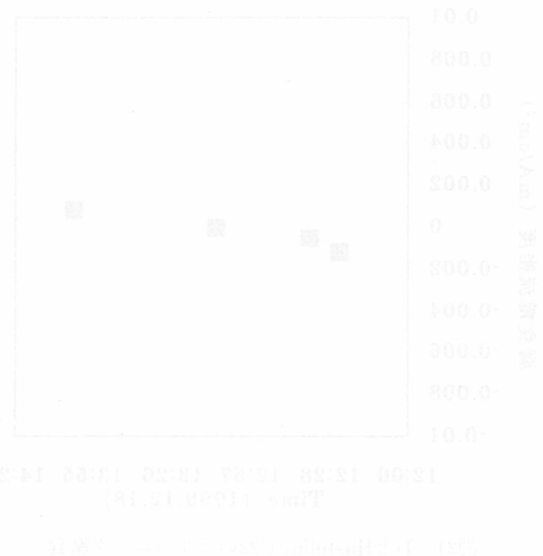


図3 nとPの関係  
図3は、電極数nと必要電力Pの関係を示すグラフである。nは電極数(個)、Pは必要電力(kW)を表す。グラフには、nが増えるにつれてPが減少する傾向が確認できる。また、P = 1/nという理論的な関係を示す破線も描かれている。

図3は、電極数nと必要電力Pの関係を示すグラフである。nは電極数(個)、Pは必要電力(kW)を表す。グラフには、nが増えるにつれてPが減少する傾向が確認できる。また、P = 1/nという理論的な関係を示す破線も描かれている。