

製塩装置防食への外部電源法適用時における 発生塩素挙動の検討

加留部 智彦, 吉川 直人, 中村 彰夫

要 旨

外部電源法を製塩工程で用いられる装置材料の防食に適用した場合、アノードにおいて塩素が発生し、残留塩素は工程溶液中の臭化物イオンを臭素酸に酸化する。残留塩素および臭素酸は水道法において、それぞれ目標値および基準値が設定されているため、外部電源法の導入には注意が必要である。著者らはこれらの生成機構をモデル化し、工程溶液中の次亜塩素酸および臭素酸濃度を推定する方法を検討した。また、この方法を用いてSUS316製蒸発缶に外部電源法を適用した場合の、蒸発缶内液の次亜塩素酸および臭素酸濃度を推定した。本推定方法は、防食する装置の材質、箇所、面積に応じて、工程溶液中の次亜塩素酸、臭素酸濃度を推定することができるため、外部電源法の導入を検討する際に有用である。

1. 緒 言

製塩工場における蒸発缶の缶内液は高温、高濃度塩類溶液のため、装置材料にとっては極めて過酷な腐食環境である。多くの製塩工場では、高耐食性材料を使用することにより腐食の抑制に努めているが、高コスト化や、部分的な高耐食性材料の使用および完全な絶縁が困難なことによる異種金属接触腐食の発生が懸念される。その他の腐食防止・抑制方法としては、缶内液のDOを低減する、あるいはpHを高くするといった環境要因の改善、電気防食法の適用等が考えられるが、缶内液のDO濃度は既に低く、現状ではさらなる低減は困難である。また、缶内液のpHを高くした場合には、アルカリスケールの発生を促進することが予想されるため、適用は難しい。

そこで、電気防食法の一つである外部電源法に着目した。外部電源法に使用されるアノード電極には、一般にチタンに白金被覆を施した電極が用いられるが、製塩工程溶液のように塩化物イオンが存在する系においては、アノード上で塩素が発生する。また、発生した塩素が加水分解して生じる次亜塩素酸 (HClO) は、臭化物イオンを酸化して臭素酸 (BrO₃⁻) を生成することが知られている¹⁾。

また、塩素、次亜塩素酸を含む残留塩素および臭素酸は水道法において、それぞれ目標値および基準値が設定されている。

そこで、本報告では製塩工程において、外部電源法を適用した際に、問題になると考えられる工程溶液中の次亜塩素酸および臭素酸生成機構についてSUS316製の蒸発缶をモデルとして検討した。

2. 基礎的検討

基礎的検討として、外部電源法をモデル実験により実施した際に、溶液中に溶存する次亜塩素酸および臭素酸濃度を経時的に測定し、これらの生成機構について検討した。

2.1 実験方法

実験方法を以下に示す。Table 1に示す組成の濃縮かん水を一定温度 (50, 70, 90℃) にした後、Fig. 1に示すように白金電極をアノード、SUS316をカソードとして浸漬し、攪拌しながらポテンショスタットを用いて8 mAの電流を印加した。4~5時間経過後、残留塩素濃度がある程度増加した時点で電流の印加を停止し、その

Table 1 Composition of model concentrated brine

濃度 [g/kg]						
Mg	Ca	K	Na	Cl	Br	全塩分
4.2	2.8	6.8	93.4	166.9	1.2	275.3

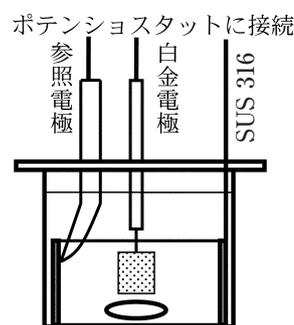


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

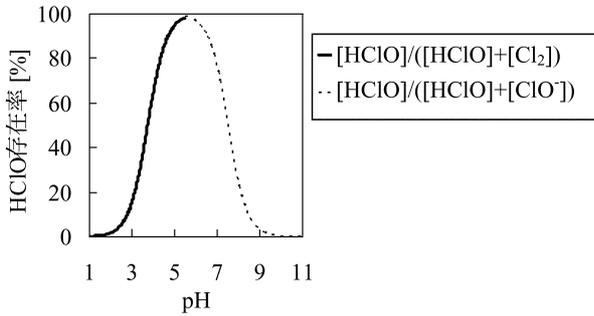


Fig. 2 Relationship between pH and abundance ratio of hypochlorous acid

後は攪拌のみを行った。この間、経時的に濃縮かん水を採取した。

採取した濃縮かん水中の残留塩素および臭素酸濃度はヨウ素滴定法により分析した。

残留塩素は溶存塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンとして溶存するが、それらの平衡はFig. 2に示すように溶液のpHにより変化する^{2, 3)}。蒸発缶内液のpH域では、ほとんどが次亜塩素酸として溶存するため、残留塩素の全量が次亜塩素酸として存在するとして濃度を算出

した。

2.2 結果および考察

2.2.1 次亜塩素酸および臭素酸の生成機構

次亜塩素酸および臭素酸濃度の経時変化をFig. 3に示す。電流を印加している間、溶液の次亜塩素酸濃度は増加した。しかし、測定値は印加した電流の全てが塩素発生に寄与するとして推定した塩素を全て次亜塩素酸に換算した濃度と比較すると低く、測定値と推定値の差は高温側ほど大きかった。また、電流印加停止後の次亜塩素酸濃度は経時的に低下したが、その低下割合も高温側ほど大きかった。

一方、臭素酸については、生成量は少なかったが、時間経過に伴い生成量は増加したため、臭素酸は臭素イオンが次亜塩素酸に酸化されることにより生成されたと考えられる。

これらの結果から、アノード上で発生した塩素 (gas) の挙動はFig. 4に示すモデルに従うと考えられる。発生した塩素の一部は揮散するが、残りは溶存して溶存塩素となる。溶存塩素は(1)式のように次亜塩素酸と平衡を保つが、pHが中性付近であるため、反応は右に進み、加水分解して次亜塩素酸に変化する²⁾。また、次亜塩素

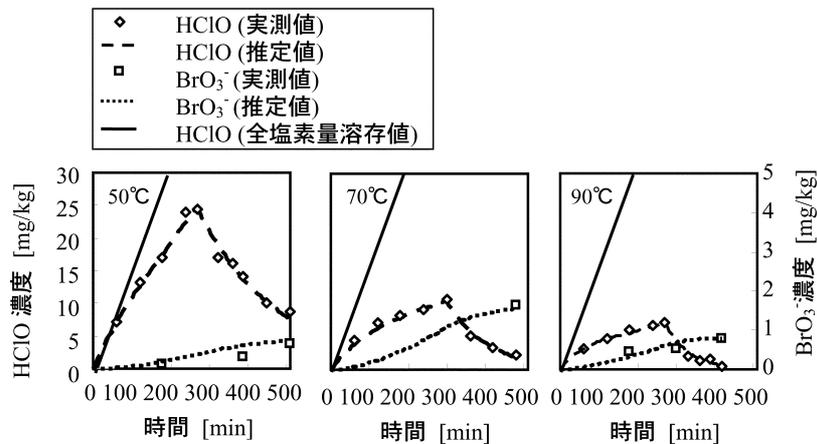


Fig. 3 Variation with time of concentration of hypochlorous acid or bromic acid and estimated result

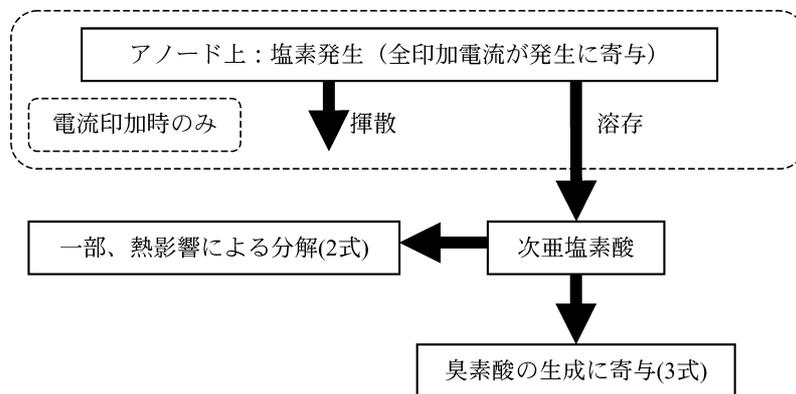


Fig. 4 Model of behavior of generated chlorine and generated bromic acid

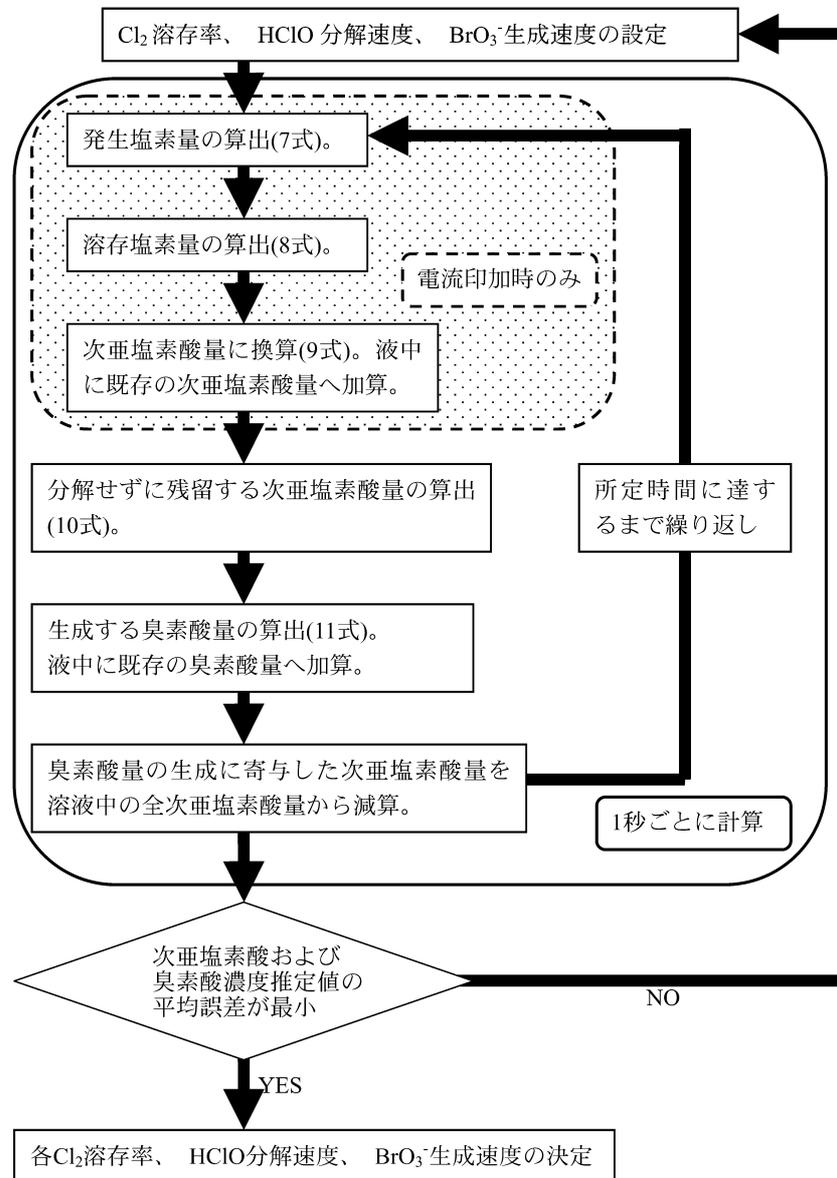
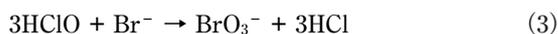


Fig. 5 Flow chart of the estimating amount of hypochlorous acid or bromic acid and estimated result

酸は (2) 式のように熱により塩酸と酸素に分解される⁴⁾ため、経時的に減少する。



さらに、溶液中の臭化物イオンは次亜塩素酸により、(3) 式のように酸化され臭素酸イオンへと変化する⁵⁾。



このため、電流を印加している間は、塩素の揮散と次亜塩素酸の分解、臭素酸の生成が起り、印加停止後は次亜塩素酸の分解および臭素酸の生成が起っていると考えられる。

2.2.2 次亜塩素酸および臭素酸濃度推定方法の検討

2.2.1 項の結果より、発生する塩素量に対して溶存する塩素量の割合を Cl_2 溶存率として (4) 式で定義した。また、次亜塩素酸の単位時間当たりの分解割合を HClO 分解速度として (5) 式で定義した。さらに、溶存する次亜塩素酸量に対する単位時間当たりの BrO_3^- 生成割合を BrO_3^- 生成速度として (6) 式で定義し、次亜塩素酸および臭素酸濃度の経時変化を推定することを試みた。

$$\text{Cl}_2 \text{溶存率} [\%] = \frac{\text{溶存する塩素量}}{\text{発生する塩素量}} \times 100 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{HClO} \text{分解速度} [\%/s] \\ = 1 \text{秒あたりに分解するHClO量} \\ / \text{溶液中に存在するHClO量} \times 100 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{BrO}_3^- \text{生成速度} [\%/s] \\ = 1 \text{秒あたりに生成するBrO}_3^- \text{量} \\ / \text{溶液中に存在するHClO量} \times 100 \end{aligned} \quad (6)$$

推定方法のフローを Fig. 5 に示す。まず、Cl₂ 溶存率、HClO 分解速度、BrO₃⁻ 生成速度について初期値を設定した。次に、印加した電流が全て塩素発生に寄与するとして単位時間当たりの発生塩素量を (7) 式から求め、Cl₂ 溶存率を用いて (8)、(9) 式から単位時間当たりが増加する次亜塩素酸量を算出した。これを溶液中に既存の次亜塩素酸量に加算した後、HClO 分解速度、BrO₃⁻ 生成速度を用いて (10)、(11) 式から分解せずに残留する次亜塩素酸量および生成する臭素酸量を算出した。最後に、臭素酸の生成に寄与した次亜塩素酸量を液中に残留する次亜塩素酸量から減算した。

これらの演算は所定時間に達するまで1秒毎に行った。算出した次亜塩素酸および臭素酸濃度の推定値の平均誤差が最小になった際に、設定したCl₂ 溶存率、HClO 分解速度、BrO₃⁻ 生成速度を決定値とした。

$$\begin{aligned} \text{単位時間当たりの発生塩素量} [\text{mg/s}] \\ = (\text{塩素分子量} [\text{g/mol}] / 2) \\ / (\text{ファラデー定数} [\text{A}\cdot\text{s/mol}]) \\ \times \text{印加電流} [\text{mA}] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{単位時間当たりの溶存塩素量} [\text{mg/s}] \\ = \text{塩素発生量} [\text{mg/s}] \times \text{Cl}_2 \text{溶存率} [\%] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{単位時間当たりが増加する次亜塩素酸量} [\text{mg/s}] \\ = \text{溶存塩素量} [\text{mg/s}] \\ \times \text{HClO分子量} / \text{Cl}_2 \text{分子量} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{分解せずに残留する次亜塩素酸量} [\text{mg/s}] \\ = \text{溶液中の次亜塩素酸量} [\text{mg}] \\ \times (1 - \text{次亜塩素酸分解速度} [\%/s] / 100) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{生成する臭素酸量} [\text{mg/s}] \\ = \text{溶液中の次亜塩素酸量} [\text{mg}] \\ \times \text{BrO}_3^- \text{生成速度} [\%/s] / 100 \end{aligned} \quad (11)$$

推定結果を Fig. 3 に示す。また、各温度におけるCl₂ 溶存率、HClO 分解速度、BrO₃⁻ 生成速度を Table 2 に示す。

各温度における推定値は実測値と良好に一致したため、発生した塩素は温度毎に一定割合で次亜塩素酸として溶存し、時間毎に次亜塩素酸の一定割合が分解または臭素酸に変化すると考えられる。

Table 2 Set condition of parameter at each temperature

温度 [°C]	50	70	90
Cl ₂ 溶存率 [%]	92.0	52.9	50.6
HClO 分解速度 [%/s]	8.1 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻²
BrO ₃ ⁻ 生成速度 [%/s]	1.7 × 10 ⁻⁴	8.2 × 10 ⁻⁴	8.2 × 10 ⁻⁴

次亜塩素酸濃度は高温側ほど低くなったが、これは、高温側ほどCl₂ 溶存率が低く、次亜塩素酸分解速度が速いためである。

一方、臭素酸濃度は、高い順に70°C、90°C、50°Cとなった。臭素酸濃度は次亜塩素酸濃度と臭素酸生成速度に依存する。50°Cにおいては、次亜塩素酸濃度は最も高かったが、臭素酸生成速度が極端に遅いため、最も低濃度となった。70、90°Cにおいては、臭素酸生成速度は同等であったが、70°Cの方が次亜塩素酸分解速度が遅いため、次亜塩素酸濃度が高くなり、その結果、臭素酸濃度は70°Cの方が高くなった。

3. 工程への適用の検討

SUS316 製の蒸発缶に外部電源法を適用することを想定して、防食に必要な所要防食電流密度を決定し、外部電源法を適用した際の、缶内液中の次亜塩素酸、臭素酸濃度を推定した。

3.1 所要防食電流密度の決定

3.1.1 方法

試験装置を Fig. 6 に示す。SUS316 製の厚さ 2 mm の板を 400 番のエメリー紙で研磨した後、10 mm × 10 mm を除いてシリコンシーラントで被覆することにより試験片を調製した。Table 1 に示す組成のモデル濃縮かん水を一定温度 (70、90°C) に調整した後、試験片、白金電極および参照電極を浸漬した。モデル濃縮かん水を攪拌しながら、白金電極を対極として -100、-200 mA/m² の電流を印加した。電流印加時の試験片の電位と防食に必要な防食電位とを比較して、所要防食電流密度を決定した。防食対象の腐食形態として、局部腐食の一つである隙間腐食を選択し、防食電位は隙間腐食再不動態化電位以下とした。なお、SUS316 の電位を隙間腐食再不動態化電位以下に保持することにより、代表的な局部腐食の一つである孔食の発生も防止することが可能である。

3.1.2 結果および考察

70°C において SUS316 製試験片の電流密度を変化させ

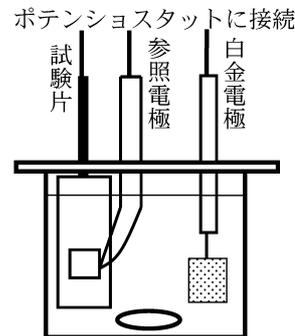


Fig. 6 Schematic of experimental apparatus

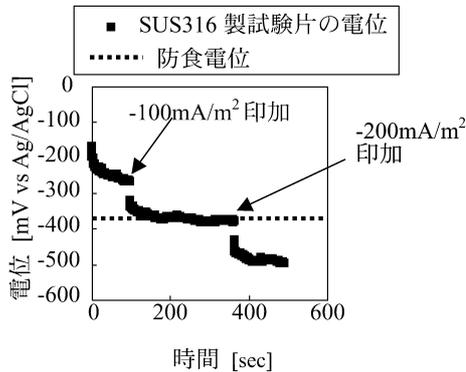


Fig. 7 Relationship between current density and potential of Type 316 stainless steel test piece at 70°C

た際の電位変化を Fig. 7 に示す。

製塩環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の隙間腐食再不動態化電位には、種々の報告^{6, 7)}があるが、本検討においては、-370 mV vs. Ag/AgClを防食電位として、電流印加時の試験片の電位と比較した。

70°Cでは、-100 mA/m²の電流密度における試験片の電位は防食電位とほぼ等しく、-200 mA/m²においては、-490～-510 mV vs. Ag/AgClを示した。

また、90°Cについても検討した結果、-100 mA/m²においては、約-310 mV vs. Ag/AgClと防食電位より高く、-200 mA/m²においては、-380～-440 mV vs. Ag/AgClであった。以上の結果より、-200 mA/m²を所要防食電流密度とした。

3.2 外部電源法適用時の次亜塩素酸、臭素酸濃度の推定

外部電源法を製塩工場のSUS316製の蒸発缶に適用した際の缶内液中の次亜塩素酸および臭素酸濃度をシミュレーションにより推定した。

3.2.1 推定条件

シミュレーション条件を Table 3 に示す。シミュレーションは現状の製塩工程における蒸発缶の缶内液量および排出液量を基に、排出液量が少なく、次亜塩素酸および臭素酸濃度が高くなると考えられる蒸発缶をモデルにして、缶内液量150 t、排出液量10 t/hとして実施した。

所要防食電流密度については、防食部位の電位分布は一定であると仮定して、3.1.2項の結果より-200 mA/m²とした。2.2.2項で算出したCl₂溶存率については、蒸発

Table 3 Set condition of parameter at each temperature

温度 [°C]	50	70	90
缶内液量 [t]		150	
排出液量 [t/h]		10	
所要防食電流密度 [mA/m ²]		-200	
Cl ₂ 溶存率 [%]		100	
HClO分解速度 [%/s]	8.1×10 ⁻³	1.6×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²
BrO ₃ ⁻ 生成速度 [%/s]	1.7×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴

缶は基礎実験と比較して発生塩素に対する液量が多く、蒸発缶下部では圧力も高いため、全量が溶存するとして100%とした。また、次亜塩素酸分解速度については、2.2.2項で算出した値を使用した。

臭素酸生成速度についても2.2.2項で算出した値を使用した。臭素酸生成速度への臭化物イオン濃度の影響が明確でないため、参考値として算出した。

3.2.2 推定方法

シミュレーションは次のような方法で実施した。

2.2.2項と同様に、印加した電流が全て塩素発生に寄与するとして、発生塩素量を算出した。また、発生した塩素は、3.2.1項で定めたようにCl₂溶存率が100%であることから、全量が溶存した後、次亜塩素酸に変化するとした。さらに、溶存した次亜塩素酸は、量に応じて一定の分解速度で分解されると同時に、臭素を酸化して一定の生成速度で臭素酸を生成するとして、缶内液中の次亜塩素酸および臭素酸量を算出した。

次に、缶内液量と排出液量の割合から、次亜塩素酸および臭素酸についての物質収支をとり、缶内液中の次亜塩素酸および臭素酸濃度を推定した。シミュレーションは次亜塩素酸および臭素酸濃度が定常値に達するまで実施した。

3.2.3 推定結果

Figs. 8, 9に100 m²まで防食した場合の防食面積と

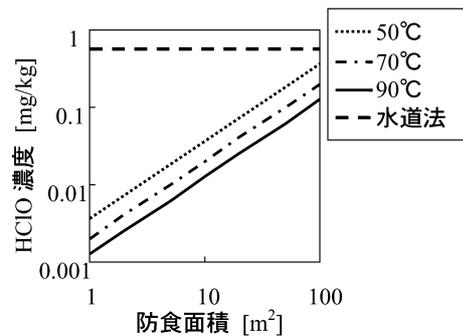


Fig. 8 Relationship between the area of corrosion protection and concentration of hypochlorous acid

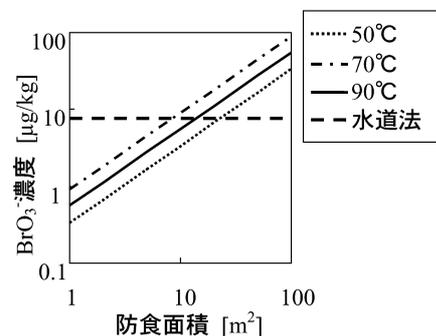


Fig. 9 Relationship between the area of corrosion protection and concentration of bromic acid

次亜塩素酸、臭素酸濃度との関係を各々示す。

基礎的検討結果と同様に、次亜塩素酸濃度は高温側ほど低く、臭素酸濃度は高い順に70℃、90℃、50℃となった。

本検討において設定した条件では、次亜塩素酸濃度は比較的大きな面積を防食した場合においても、温度に関わらず水道法で規定されている目標値以下となることが示唆された。しかし、防食面積がある程度大きくなると蒸発缶内の濃度も高くなるため、注意が必要である。

臭素酸濃度については、比較的小さな面積を防食する場合においても、水道法の基準を超える可能性があることが分かった。

4. 結 言

製塩工程において、蒸発缶に外部電源法を適用した際の、工程溶液中の残留塩素および臭素酸濃度の推定方法について検討した。

推定結果から、製塩工程への外部電源法の適用において、防食面積が大きくなる程、蒸発缶内の濃度は高くなるため、特に防食面積が大きな場合、次亜塩素酸および臭素酸の濃度に注意する必要があることがわかった。

また、本報告と同様の方法により、外部電源法を適用する材質、環境から所要防食電流密度を決定することができ、防食箇所、面積を設定することにより、工程中の

各部において工程溶液中の次亜塩素酸、臭素酸濃度を推定することが可能であると考えられる。

今後の検討として、推定に用いる所要防食電流密度を、温度ごとに製塩工程の現状に即した酸素分圧において取得すること、蒸発缶内の臭素濃度と臭素酸の生成速度の関係を検討することにより、さらに精度の高い推定が可能になると考える。

参考文献

- 1) N.Tanbo (ed.) "Suidou to Toriharometan", Gihoudou Shuppan, p. 106 (1983) (Japanese)
- 2) Japan Water Works Association, "Jyousui Shiken Houhou Kaisetsuhen", 2001 Ed., p. 294 (2001) (Japanese)
- 3) "Iwanami Rikagaku Jiten", 3th Ed., Iwanami Shoten, p. 533 (1971) (Japanese)
- 4) "Kagaku Daijiten 4", Kyouritsu Shuppan, pp. 2-3 (1960) (Japanese)
- 5) Society of Sea Water Science (Ed.) "Kaiken Shirizu 2 Kaiken no Bunseki", Azumadou Insatsu, p. 193 (1966) (Japanese)
- 6) K.Sugahara and Y.Takizawa, "Crevice Corrosion Resistance of Highly Corrosion Resistant Alloys in Salt Extracting Plants", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **54**, pp. 372-379 (2000) (Japanese)
- 7) Y.Kojima, N.Asano and S.Tsujikawa, "Prevention of the Crevice Corrosion for Flanges of Large Plants by Inserting Insoluble Anodes", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **57**, pp. 84-88 (2003) (Japanese)

Abstract

Study of Generated Chlorine Behavior in Case of Applying Impressed Current Method to Equipment in Salt Manufacturing Process

Tomohiko KARUBE, Naohito YOSHIKAWA and Akio NAKAMURA

In the case of applying the impressed current method to a salt manufacturing process for protecting equipment, chlorine is generated at the anode and bromide ions in the process solution are oxidized to bromic acid by the residual chlorine. The target value of the residual chlorine and the standard value of the bromic acid in drinking water were defined in guidelines for drinking water quality. Therefore, it is necessary to be careful when applying the impressed current method to a salt manufacturing process. The authors developed a model of these generation mechanisms, and studied a method of estimating the concentrations of hypochlorous and bromic acids in the process solution. We also estimated the concentrations of hypochlorous acid and the bromic acid in the evaporator by this method, in the case of applying impressed current to the evaporator made of Type316 stainless steel. This estimation method makes it possible to estimate the concentrations of hypochlorous and bromic acids in the process solution by determining the material, place, and area of the equipment used for protecting. Therefore, this estimation method is useful for studying the introduction of the impressed current method into a salt manufacturing process.