海中電着工法の電着技術に関する実験的研究

その1 鉄金属体への電着

ELECTRODEPOSITION PROCESS OF MINERALS IN SEA WATER
FOR OCEANIC ENGINEERING

Part 1 Fundamental study of iron materials

清水五郎*

Goro SHIMIZU

In 1979, a new concept of the self-growing sea structures such as artificial reefs, multifunctional OTEC plants and building components made of electrodeposited minerals in sea water was proposed through feasibility studies by Prof. Wolf H. Hilbertz, University of Texas. Based on the concept, this study started to have fundamental data for practical applications. In this paper, outline of electrodeposition process is reviewed and test results obtained under the different types of electric currents, i. e., constant, pulse, solar - electric are compared and voltage for application are shown. Assessment of sea water is discussed with electric currents and water flow as parameters.

Keywords: anode, cathode, I-E curve, voltage, electrodeposited mineral, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, assessment of sea water
陽極、陰極、電流－電圧曲線、電圧、電着鉱物、 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、水環境評価

1. はじめに

1979年、Wolf H. Hilbertz 教授（テキサス大）によって海水の電気分解の原理を積極的に利用して、自己増殖型の海中構造物を任意の形状で構築することが可能であるとの新概念が IEEE 誌上²⁾で提案された。すなわち、海中に設置した正負の電極に微弱な直流電流を長期間供給すると陰極上には CaCO_3 や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などの硬く安定した複合物が成長することに着目して、もし陰電極に金網等を採用すれば、人工魚礁、OTEC用水パイプ、栈橋などを容易に建造することができるというものである。

筆者らが上述の検証実験に着手した頃、三井造船(株)においても用途の開発に向けた実務的な研究活動が開始され、人工魚礁、藻場の造成をはじめ、種々の試験施工を通じて事業展開が次第に活発になされるようになってきた。近年に至って、これらの電着工法は海中部の鉄筋コンクリート部材の補修・防食や鉄骨部材の防錆法として試験的に応用されるようになり、その用途は徐々に拡大し、さらに発展がみられるようになった。しかしながら、海中電着工法に関与する研究者や研究機関は、極めて限定された現状にあり、今後、研究の進展にともなう一層の普及が望まれる新たな分野でもある。

本研究は、実海域電着実験から得られたこれまでの各種の成果をとりまとめ、電着工法の検討、合理的な適用、用途の拡大等に際し

て参考となる一連の資料を提供しようとするものである。本報では電着工法の一般的概念と支配要因について概説し、供給電流と電着物の生成量ならびに品質、所要電圧の求め方、電着工法が海水環境に及ぼす影響度評価等を主たる内容としている。

2. 海水電着工法の概念

2.1 定義と適用範囲

海水電着工法の現状は技術面や応用面でなお検証を要する側面があり、必ずしも成熟した技術として定着しているとは言い難いが、技術の現状を示せば、電着工法は電気化学的手段によって陰極自体（一般に金網等）を電着鉱物によって表面被覆を行い簡易な海中構造物を構築したり、最近では埋設鉄筋を陰極としてコンクリートに対する表面被覆や内部の高密度化、鉄筋面への防錆被覆などへの発展をみせている。また、本報「その2：非金属体への応用」において筆者が提案するように、プラスチック、セラミック、繊維などの非金属体に対しても導電塗料などの表面処理によって本工法の適用が可能と考えられるので、用法はさらに拡大しようとしている。したがって、電着工法は萌芽的な要素技術として発展の途上にあり、その現状は図1に示すような状況にある。また、その概念を定義すれば「海中の電気分解の過程で陰極に付着生成する電解鉱物を有用なマトリックス（母材）として高度に利用することを目的とした電

* 日本大学理工学部海洋建築工学科 助教授・工修

Assoc. Prof., Dept. of Oceanic Architecture & Engineering, College of Science & Technology, Nihon University, M. Eng.

気化学的工法」といえる。

2.2 電着のメカニズムと品質支配要因

電着工法の基本原理は図2に示すように、両電極を海中に設置して、陰極に対して $0.3\sim4\text{ mA/cm}^2$ 程度の微弱な直流電流を供給することにより、陰極上に淡黄～白色の電着物が生成し、積層しながら次第に厚みを増し成長を続ける。この間の両電極における化学反応は図2に示すようである。すなわち、陰極側では主として CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が複合してランダムに析出し、同時に H_2 が微細な気泡となって浮上する。一方、陽極では Cl_2 と O_2 が発生し、海中に溶解または海上に放出される。これらの反応は電極の近傍数百Åの反応領域で起こるとされている。また、この過程で陽極素材は表層の一部が溶解して海中に溶出し、消耗することになる。

陰極における電解物質の質量はファラデーの法則に基づき、供給した電気量（電流×時間）に比例して増大するが、潮流や H_2 の発生によって妨げられて100%電着することはなく、通常、その効率は70～90%程度とみなされる。

一方、電着物の品質は内部空隙や成分構成比 $[\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2]$ によって定まり、電流密度を大きく設定するほど、電着速度は大きくなるものの、陰極上に発生する H_2 が気泡として取り込まれるため空隙の大きい弱い品質となり、同時に電着物質中の CaCO_3 が減少し、かつ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が増大するため硬度の小さい軟弱な電着物となりやすい。成分構成比が電流密度に依存する理由としては陰極に発生する H_2 が多くなるほど海水のpHを上昇させるため、 CaCO_3 が析出しにくくなり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出が優先するとされている。

2.3 電極素材

a) 陽電極

一般の金属はすべて陽極素材の対象となるが、大別すると可溶性陽極と不溶性陽極の2種類となる。後者は海水中に不純イオンを溶出しないなどの利点があるが電気特性が劣るため、一般には可溶性陽極がほとんどを占めている。陽極に望まれる条件としては、i) 海中に有害な不純イオンを溶出しない。ii) 溶解が順調で不動化しにくく、スライムを生じない。iii) 陰極素材よりイオン化傾向が大きい。iv) 電気特性に優れ、容量が大きい。v) 表面積が大きく水流の抵抗小、などとなる。今回の実海域実験においては、マグネタイト（磁性酸化鉄）陽極及び二酸化イリジウム被覆チタンメッシュ陽極を使用の対象とした。

b) 陰電極

Al、Zn、Fe、Cu、Cなどを陰極素材として電着を試みたが、Feを除く電着物は海绵状、不均一、はく落などの状態を呈して良好な結果が得られなかった。このことから、陰極の対象となる素材としては安価な鉄が最も適合する。なお、陰極素材の形状が金網や鉄筋のように線材であれば、電着物は同心円状に積層して成長するため、安定した陰極電着体を得ることができる。一方、鉄板面などへの電着に関してははく落防止のため、要所に足がかりを設けることが望ましい。

2.4 所要電圧と消費電力

2.2項において電着生成物の品質を最も左右するものとして電流密度を掲げ、 $0.3\sim4\text{ mA/cm}^2$ 程度の範囲で電流密度が小となるほど電着物の品質は硬く密実となることを述べた。したがって、電流密度の設定は必要とする電着物の品質と実施期間からまず最初に決

図1 電着工法の適用範囲（ は筆者の提案）

図2 海中における電気分解（電着）の原理

図3 電着物の品位・質量に影響を及ぼす諸要因

定される。次に、所定の電流密度を得るための所要電圧を決める手順となるが、負荷電圧は陽極素材、両電極の表面積比、電極間距離、海水温度等によってかなり変動する。特に、表面積比が電圧に及ぼす影響は著しく大きく、電力消費量に直接反映するのみならず、陽極の適用面積が小さくなるほど均一な電着物の生成が得にくくなる。このようなことから、陽極面積は設計施工上の主要なポイントであり、所要電圧を予測する際の重要なファクターとなる。

以上、2.1～2.4項において、電着物の品質並びに所要電圧の変動要因について概念を示したが、要因の相互関係をフローで示せば図3となる。

3. 実験概要

3.1 電着実験

電流密度と電着物の生成量ならびに品質との関係を明らかにするため、実海域（船橋港・千葉港）において基本的な実験を実施した。陽電極にはマグネタイト電極（磁性酸化鉄：φ5.0×80cm）または二

酸化イリジウム被覆チタンメッシュ (1300cm²×3) を採用した。陰電極は市販の亜鉛引クランプ金網の各種を所定の大きさに切断して電着体試験片とした。なお、試験片寸法の決め方はいずれの試験片に対しても、同じ大きさの電流を供給することを前提として、素線の表面積を算出し、所定の電流密度が得られるように寸法を決定した。また、端部は電気的特異点が生じないように、塗料、シリコン、ビニルテープ等によって絶縁シールを施すものとした。以上の両電極は円筒形鉄筋フレーム (37φ×68cm) の中央部に陽極を固定し、曲面部には所要の陰極試験片を配置して水深約10mの位置に設置した。電極間距離はマグネタイト陽極では15cm、イリジウム陽極の場合、約 5cmである。

電流密度の設定は 0.5～8 mA/cm²の範囲で5段階とした。直流定電流の供給は鉛蓄電池 (6V/120Ah) 並列電源を可変抵抗 (100Ω) により制御、または交直変換型直流安定化電源装置によった。なお、本実験においては定電流通電のほかに、パルス電流 (定間隔断続電流) の供給を試みた。この場合、断続間隔をとりあえず、1, 5, 30, 60, および360秒としたが、60秒以内では電動リレータイマーにより、それ以外では電動ソリッドタイマーにより制御を行った。また、太陽電池 (6V/150mA) を直接の電源として不規則電流 (0～8 mA/cm²) の供給を試みた。いずれの電流供給においても定期的に電流と電圧を実測するほか、太陽電池による直接通電の場合には動作電流を X-Tレコーダにより記録するものとした。付着生成した電着物は一定期間毎に海中より試験片を取り出し、湿潤重量の測定を行うほか、入念な目視観察を実施した。

以上、実験実施の諸条件については表1を、電極や装置等に関しては写真1～3を参照されたい。

3.2 電着生成物の成分分析・内部空隙

電着鉍物の成分を特定するため、偏光顕微鏡による観察、X線回折、ボルトランドセメントの化学分析 (JIS R 5202) に準じた定量分析を行った。また、電着物の内部組織を検討するためアルキメデス法により密度を測定し、内部空隙を算出した。なお、電着物の強度等の物性に関しては試験片が小さく、かつ十分な厚みが得られて

いないため実施が困難であるので、入念な目視観察と感触による検査により品質を評定するものとした。

3.3 所要電圧

電着工法の実務に際して実施計画、所要の電圧を予測することは陽極設置の検討や電力消費の算定上不可欠となる。必要とする電圧は電着面積、陽極の素材と設置面積、電極間距離、海水温度等の影響を受けるため、これらの要因を実験水準とする基礎実験 (表 2) を実施した。すなわち、両電極の表面積比 (陰/陽) 1～9、電極間距離 10～100cm、海水温度 10～30℃として基礎データを得るものとした。

4. 実験結果と検討

4.1 通電条件と電着物の生成量

一般に電着物の生成は、通電初期では金網の交差部に白色の塊状として現れ、周辺部へ不均一に拡大して行く。電気量 10 Ah程度で金網素線の表面が全体に被覆されるようになるが、不均一な電流分布箇所では明らかに生成量に差異を生ずる。電気量 40 Ah前後に至ると付着量は顕著となり、網目 10 mmではほとんど充填状態になる。全般に、電着物の生成過程は電流値の大きい箇所では生成量が局部的に大となり、これに伴って抵抗値が増大すると特異点が解消されて成長が他所に移行する特徴が認められる。金網を対象とした電着においては金網の交差部を中心として塊状に電着物が成長を続け、網目間隔が充填すると膜状に全体を覆いながら厚さを増すようになる。

電着物の付着生成量に関して実海域実験結果を図4に示す。図4の結果によれば、電着物の生成量は、電気量 Q (Ah) に比例していずれもほぼ直線的に増大するようであり、設定電流密度の大きいもの、網目に関してはその開きが大きいものは電着率はやや大きくなる傾向にある。定電流を等間隔の断続電流として供給した場合、例えば 4 mA/cm²の断続電流では、断続間隔の如何にしかかわらず、電気量的には定電流 2 mA/cm²に相当するため比較検討の対象となり、両者を比べると電着量の差はほとんど認められない。また、太陽電池電流を直接供給した場合でもほぼ同等の電着量が得られている。なお、図 4(a), (b)と同(d), (e)は実験シリーズが異なり、電気効率を比べると(a)&(b) < (d)&(e)であるが、この理由としては、(d), (e)では、定電流安定化電源装置により精度良く電流を制御していることが結果に反映しているものと判断される。

電着量をファラデーの法則に基づく理論値と比較するために図4 (d) の試験値を対象して検討すれば、図 4 (f) となる。なお、図 4 (f) の結果は電着物を湿重量 (表乾質量) で表示しているため、みかけ上理論値を上回っているものが多いが、絶乾質量に換算して比較をすると電気効率は108～62%とみなされる。理論値は CaCO₃/Mg(OH)₂=2/8として算定したが、理論値を上回る試験値は藻類の巻き込みに起因していることが確認された。

4.2 電着物の品質

X線回折の結果から、電着鉍物のほとんどがMgとCaの元素から成ることが特定されている。このことに基づき、化学分析試験を試み、結果を示せば表3となる。同表中の分析値 MgO, CaOは総てMg(OH)₂, CaCO₃とみなして換算したが、X線回折の結果と照合して他の物質が存在しないため妥当と思われる。電着鉍物中に占めるCaCO₃の量が増大するほど電着物は強度と硬さを増すことが知られている。本実

表1 陰極試験片・試験条件

陰電極 (亜鉛引きクランプ金網)				陽電極 (素材・形状)	電流密度 D (mA/cm ²)	電極間 距離 L (cm)	通電方法	電 源	
素線径 φ (mm)	間 隔 p (mm)	寸 法 (mm)	表面積 S (cm ²)						
1.4	10	8×8	55	マグネタイト (磁性酸化鉄/ φ5×80cm)	2	15	定電流	鉛蓄電池	
		4×8	27.5		4		断続電流	〃	
		4×4	13.8		8		(1.5, 60, 360 sec)	〃	
	15	12×8	55		2		不規則電流 (0~8mA/cm ²)	太陽電池	
		6×8	27.5		4				
		6×4	13.8		8				
1.9	10×12	95	二酸化イリジウム被覆 チタンメッシュ	各々	0.5	5	定電流	交流変換	
				〃	1		断続電流	〃	
2.5	33	10×13	112		〃	2		(30 sec)	

表2 通電試験条件

Sa/Sc	1	2	3	4	5	6	7
Sc (cm ²)							
30	△					△	
200	△					△	
1300	○						
2600	○	○					
3900	○		○				
5200	金網: 1.4φ, 20mm			○			
6500	△: L=30cm				○	○	
7800	○: L=10,30,50,100,200cm						
9100							○

注) Sc: 陰極金網表面積、Sa: 陽極表面積

陽極: 二酸化イリジウム被覆チタンメッシュ陽極/1300, 2600, 3900cm²

写真1 二酸化イリジウム被覆
チタンメッシュ陽極

写真2 マグネタイト陽極

写真3 両電極設置フレーム

定電流4mA/cm² 7日

12日

16日

20日

30日

断続電流4mA/cm² 18日

23日

35日

45日

62日

太陽電池0~8mA/cm² 7日

51日

62日

83日

93日

写真4 電着生成過程

験の範囲では電流密度 $2\sim 8\text{ mA/cm}^2$ で CaCO_3 は $4\sim 12\%$ であった。なお、熊田・佐々木らの低電流密度 $0.3\sim 0.7\text{ mA/cm}^2$ による電着試験結果によれば CaCO_3 は $50\sim 70\%$ との報告¹¹⁾がある。

電着物はその生成過程で陰極に発生する水素ガスを気泡として抱含する。ここで、電着体組織の充填度を実績率で示せば図5のようになり、一般に、初期に小さくその後安定する。安定時の実績率は、定電流 1 mA/cm^2 で 70% 、同 2 mA/cm^2 で 55% 、同 4 mA/cm^2 で 50% 、同 8 mA/cm^2 で 45% 、断続電流では約 60% となった。また、太陽電池の直接通電では 2 mA/cm^2 で 70% 、 4 mA/cm^2 で 55% 、 8 mA/cm^2 で 50% であった。このことから、電流密度を大きく設定するほど内部空隙が増大することになり、透水性が大きく、かつぜい弱で、軟弱な電

着物となる。なおに、 4 mA/cm^2 の定電流を断続電流として通電した場合（定電流 2 mA/cm^2 に相当）には内部空隙が減少し、かつ電流密度の大きいものはその割合が大となる傾向にある。この理由は明白ではないが、電着物の生成過程で水素ガスの発生が不連続となり、電着物中に残留するタイミングが微妙にずれるためではないかと推察される。太陽電池による直接通電においても不規則電流の供給となり、ほぼ同様な傾向が認められる。目視や感触の結果によれば、つめを立てても痕跡を残さない程度の硬さを得るには 2 mA/cm^2 以下に、さらに密実度を高めるには電流密度 1 mA/cm^2 以下に設定することが必要になる。しかしながら、電着物は常に強度が大きく空隙の小さな高品質なものだけが望まれているわけではない。防食や補修

図4 通電量と電着物湿潤重量

表3 電着鉱物の分析結果(例)

電流条件	分析値 (%)		換算値 (%)	
	MgO	CaO	Mg(OH) ₂	CaCO ₃
2mA/cm ² 定電流	60.3	3.1	56.1	3.6
4 " 定電流	48.5	7.7	63.2	12.4
8 " 定電流	55.0	2.9	75.4	4.9
4 " 断続電流	55.0	8.1	53.3	9.7
4 " 太陽電池	52.9	6.4	72.7	10.9

図5 供給電流と電着物組織の充填度

を目的とする場合と魚礁や藻場の造成などでは品質を異にして良い。電着工法では用途に応じた性能と性能に応じた電流の供給法が必要である。この意味では単なる定電流の通電にとどまることなく、高密度通電、低密度通電、断続電流などを計画的に複合して、より合理的に品質を制御する方法を確立することが今後に望まれる課題となる。

4.3 設定電流密度を得るための所要電圧

電着工法の実設計に際して、被電着体の所要電圧を予測することは、陽極の設置や電力算定上重要であることを既に示した。このことを検討するため、表 2の実験計画に基づき、陰極面積、両電極の表面積比、電極間距離、海水温度を実験水準とする通電試験を実施し、電流密度と電圧との関係について結果を例示すれば、図 6となる。それらの総てのデータに基づき、両電極表面積比 S (陰/陽) と電圧 E との関係を電極間距離 30 cm の場合について電流密度階 (0.5, 1, 2, 4 mA/cm²) で示せば、図 7-1を得る。図 7-1の結果は面積比 1 以上においてはほぼ直線的な関係にあるとみなすことができる。

$$E = \alpha S + \beta \quad \dots (1)$$

なお、電極間距離が異なる場合においても各々について同様な傾向にあるので、それらの直線の傾きを求め、電流密度 A との関係で示せば、図 7-2 (例) となる。図 7-2 においても両者の間に良好

図 6 A-E 曲線 (例)

図 7-1 電極面積比と電圧 (例)

図 7-2 電流密度と直線の傾き

な直線性が認められることから各々の係数を求め、図中に一覧とした。

$$\alpha = aA + b \quad \dots (2)$$

ここで、同図に示す各々の係数と電極間距離 L との関係を検討すれば、図 7-3 となり、両者は概ね 2 次曲線の関係にあるものとみなせる。ここに、 a は図 7-3 における直線の傾き

$$a = -4 \times 10^{-6} L^2 + 2 \times 10^{-3} L + 0.43 \quad \dots (3)$$

したがって、以上の結果を総合すると、両電極の表面積比 s (s_c/s_a)、電極間距離 L 、電流密度 A を変数とすると、電圧 E は (1), (2), (3) 式より、(4) 式を得る。

$$\begin{aligned} E &= \alpha s + \beta \\ &= (aA + b)s + \beta \\ &= \{(-4 \times 10^{-6} L^2 + 2 \times 10^{-3} L + 0.43)A + 0.06\}s + 2.79 \end{aligned} \quad \dots (4)$$

(1) 式の精度を検討するため、実測値に対する電圧の算定値を示せば、図 7-4 となり、比較的良好な適合性が認められる。なお、(1) 式の適用範囲は、試験条件から、電着表面積 $S_c \leq 1 \text{ m}^2$ 、基準陽極表面積 $S_o = 0.13 \text{ m}^2$ である。

電着面積が 1 m^2 を越えて大きくなると所要の電圧は増大する。このことを検討するため、実海域実験によって得られた両電極表面積比と電極間距離の総ての組み合わせを対象とし、電流密度と電圧の関係 (図 6) から、電着面積比 S_c/S_o と電流密度比 A/A_o について両者の関係を求めれば、図 8 となり、良好な双曲線の関係が認められる。ここに、電着面積比とは、基準陰極表面積 S_o に対する実電着面積 S の割合である。また、電流密度比とは同一電圧における S, S_o の電流密度の割合を指す。したがって、図 8 は被電着面積が大きくなると基準陰極表面積 S_o ($\leq 1 \text{ m}^2$) に対して同一

図 7-4 (1) 式の適合性

電圧負荷でどの程度電流密度が低下するかを意味し、その関係は (5) 式となる。

$$A_0/A' = 1/\sqrt{S'/S_0} \quad \dots (5)$$

電着工法の実施に計画に際して、所定の電流密度を得るための所要の電圧 E' を求めるには、次の手順によれば良い。

- 1) 電着表面積 S_c' に対する陽電極表面積 S_a' を仮定し、 S_c'/S_a' とする。
- 2) 設定電流密度 A' 、電極間距離 l を各々決定する。
- 3) (5) 式 $A_0 = A'/\sqrt{S_c'/S_0}$ により、基準電流密度 A_0 を求める。ここに、 S_a は通電実験に基づく試験条件から $S_a = 0.13 \text{ m}^2$ 、なお、 A 、 S_c' は 1)、2) に示す設計定数で既知。
- 4) A_0 を (4) 式に代入して E' を得る。

なお、陽電極素材が二酸化イリジウム被覆材と異なる場合には、相似の縮小モデルによって通電試験を実施し、上記の手順に従えばよい。また、本試験データは海水温度 10°C を前提としているため、水温がそれを上回る場合にはやや大きい電圧を予測することになる。

5、電着工法と水環境アセスメント

5.1 陽電極の電気化学反応に伴う海水の影響度評価

(1) Cl_2 の発生による pH の検討

先に示した図1の原理により、電着工法の過程で陽極では Cl_2 を発生する。 Cl_2 は水と反応して、

となり、陽極の周辺では HClO (次亜塩素酸) の還元作用により海水の pH (≈ 8.2) が低下し、酸性側に移行する。

ここで、陽極の電流 a (A/m^2) に対して発生する Cl_2 量 W を検討すると、ファラデーの法則より

$$W_{\text{Cl}_2} = \frac{a \times 1 \times 3600 \times 35.43}{96500} \times 0.85 = 1.123A \quad (\text{g/ah} \cdot \text{m}^2)$$

図8 電着表面積比と電流密度比

ここに、 I : 電流 (A)、 t : 通電時間 (sec)、 $[\text{Cl}_2]$: g 当量 $= 35.43$ (g/mol)、 F : 96500 (C/mol)、 e : 電気効率 $e = 0.85$ とすれば、(4) 式は、

$$W_{\text{Cl}_2} = \frac{I \cdot t \cdot [\text{Cl}_2]}{F} \times e \quad \dots (4)$$

これが海中に溶解するとき、 20°C の水に対する Cl_2 の溶解度は $2.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 、 Cl_2 の密度は $3.22 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ であるから、溶解する Cl_2 量は $2.3 \times 3.22 \times 10^{-3} \times 1.123a = 8.3 \times 10^{-3}a$ (g/h)、また、モル数は $8.3 \times 10^{-3}a / (35.45 \times 2) = 1.2 \times 10^{-4}a$ (mol) となる。

ここで、海水の速度が v (m/h) のとき、 1 m^2 の陽極表面を通過する流量の概略を $1 \times v$ (m^3/h) とすれば、海水 ($1 \times v$) 中の pH 濃度は、

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [1.2 \times 10^{-4}a / (v \times 1000)] \quad \dots (5)$$

(5) 式を電流 a (A/m^2) と流速 v (m/h) との関係で示せば、図9を得る。図9の結果によれば、陰極電着体の電流密度 $5 \sim 20 \text{ A}/\text{m}^2$ (常用の範囲) 程度の通電においては、海水の流速が 20 m/h 以上の海域では pH 7 を下回ることはないものと判断される。

(2) Cl_2 の海中濃度の検討

先に示したように、陽極表面上に発生する Cl_2 の溶解度は $8.3 \times 10^{-3}a$ (g/h) である。この値に基づき、 1 m^2 の陽極表面を v (m/h) で通過する海水の流量 ($1 \times v$) を母液として塩素濃度を求めれば、(6) 式となる。

図9 電流密度、流速と海水の pH 値

図10 電流密度、流速と海水の塩素濃度 (ppm)

$$\text{Cl}_2 \text{濃度} = \frac{0.0042a}{1 \times v} \quad \dots (6)$$

(6) 式より、海水に溶解した Cl_2 濃度を電流密度と流速によって示せば、図10を得る。

一般に、水産資源に大きな被害を与えない水質として、 Cl_2 濃度に関して 0.02 ppm 以下とされている。図10の結果から、陰極電着体の電流密度 5~20 A/m^2 の常用の範囲においては閉鎖海域でない限り、水質を損ねることはないものと判断される。

5.2 電着工法における海中の CO_2 の摂取量の検討

電着物が CaCO_3 と Mg(OH)_2 のみの複合体で、構成比を 1 : 1 と仮定すれば、

$$\begin{aligned} \text{平均式量} &= [\text{CaCO}_3 + \text{Mg(OH)}_2] \times 1/2 \\ &= (100.11 + 58.33) \times 1/2 = 79.2 \quad (\text{g/mol}) \end{aligned}$$

となり、金網 1 m^2 、1 時間当たりの CaCO_3 の理論生成量 W_{cal} は、ファラデーの法則から

$$\begin{aligned} W_{\text{cal}} &= [(a \times s) \times (t \times 60^2) \times (79.22) / 2] \\ &\quad \times (1/2) \times 96500^{-1} = 0.739 a \quad (\text{g/h}) \end{aligned}$$

ここに、 a : 電流密度 (A)、 s : 陰極表面積 (m^2)、 t : 時間 (h)

次に、海水中の CO_3^{2-} の消費量 W_{CO_3} を求めれば、

$$\therefore W_{\text{CO}_3} = 0.739a \times (\text{CO}_3^{2-} / \text{CaCO}_3) = 0.433a \quad (\text{g/Ah} \cdot \text{m}^2)$$

これを CO_2 に換算すると

$$\therefore W_{\text{CO}_2} = 0.443 a \times (\text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}) = 0.325 a \quad (\text{g/Ah} \cdot \text{m}^2)$$

ここで、電着表面積 100 m^2 を対象として電流密度 10 A/m^2 で、6ヶ月間 (約180日) 電流を供給すると、 CO_2 の摂取量は

$$W_{\text{CO}_2} = 0.325 \times 10 \times 100 \times 24 (\text{h}) \times 180 (\text{day}) \div 1.4 \text{ ton}$$

したがって、海中の CO_2 は1.4 ton/100 m^2 消費されることになり、微量ではあるがこれに相当する大気中の CO_2 が海中に溶解しやすくなる。この意味では、電着工法は環境にやや優しい側面を有している。

6. まとめ

一般にまだなじみの薄い海中電着工法についてその現状をとりまとめ、小試験片モデルによる実海域試験結果から、若干の考察を行ったが、本研究は主として以下のように総括することができる。

- 1) 電着工法は人工魚礁、藻場造成など水産養殖施設への試験的な適用が試みられているが、海中コンクリートの防食と補修、海中部鋼材への防錆に対しても有効視されており、新たな要素技術として、「海水の電解の過程で陰極には付着生成する電解鉍物を有用な母材として高度に利用することを目的とした電気化学的工法」と位置付けることができる。
- 2) 電着物の生成量は電気量 (電流×時間) に比例し、その品質は主として電流密度によって定まる。高密度、高強度が要求される場合には電流密度 1 mA/m^2 以下の範囲でできるだけ小さくすることが必要であり、つめを立てても痕跡を残さない程度は 2 mA/cm^2 以下で得られる。また、定電流を定間隔の断続電流とすると内部空隙が減少する傾向にある。

- 3) 実規模を対象として、所定の電流密度を得るための所要電圧の算定法を詳述し、を求める方法と関連資料を示した。
- 4) 電着工法の実施に伴う水環境の影響度を評価し、水質を著しく損ねることのないことを示した。

参考文献

- 1) Wolf H. Hilbertz, Desmond Fletcher, Carolyn Krausse : Mineral Accretion Technology : Applications for Architecture and Aquaculture, " if " Electrochemistry, Materials, Minerals, Oceans, Research, 1977
- 2) Wolf H. Hilbertz : Electrodeposition of Minerals in Sea Water : Experiments and Applications, IEEE JOURNAL OF OCEANIC ENGINEERING Vol4, No3, 1979. 7
- 3) Wolf H. Hilbertz : Mineral Accretion of Large Surface Structures, Building Components and Elements, UNITED STATES PATENT, 1981. 1
- 4) 清水五郎, 佐久田昌昭, 黒木敏郎 : 海水成分の通電沈着に関する基礎的研究, 日本建築学会大会梗概集, 1983. 9
- 5) 清水五郎, 佐久田昌昭, 黒木敏郎 : An Approach on the Recovery of Uranium from the Electrodeposited Minerals in Seawater, 海水ウラン国際会議, pp.276-283, 1983. 10
- 6) 清水五郎 : 海中電着構造体の電着技術に関する実験的研究, 日本建築学会大会梗概集, 1986. 8
- 7) 清水五郎 : 海中電着構造物の電着技術に関する実験的研究, 水産工学研究推進全国会議, 1987. 6
- 8) 清水五郎, 原 隆 : 海中電着構造物の電着技術に関する実験的研究 (その1) (その2), 日本建築学会大会梗概集, 1987. 10
- 9) 清水五郎 : 海中電着構造物の電着技術に関する実験的研究—所要電力の算定について—, 日本建築学会大会梗概集, 1990. 10
- 10) 熊田, 藤岡, 宮崎, 佐々木 : コーラル・プロセスによる海中構造物の形成とその応用, 三井造船, 第32回 腐食防食討論会予稿集 腐食防食協会, 1985. 8
- 11) 山里, 中村, 熊田, 宮崎, 佐々木 : 沖縄海域における電着構造物の製造とその応用, 琉球大学・熱帯海洋科学センター, 三井造船, 第33回 腐食防食討論会予稿集 腐食防食協会, 1986. 10
- 12) 山里, 中村, 友利, 熊田, 宮崎, 佐々木 : 沖縄海域における電着構造物の製造とその応用, 琉球大学・熱帯海洋科学センター, 三井造船, 水産土木, Vol.23, No.2 (通巻46号), 1987. 3
- 13) 熊田, 三浦, 宮崎, 佐々木 : コーラス・プロセスによる海中構造物の形成とその応用, 三井造船, 第2回 波浪エネルギー利用シンポジウム 海洋科学技術センター, 1987. 6
- 14) 熊田誠 : コーラル・プロセスによる藻場の造成について, 昭和62年度 中央講習会 全国沿岸漁業振興開発協会, 三井造船, 1987. 6
- 15) 熊田誠, 佐々木晴敏 : 海洋構造物へのコーラル・プロセスの応用—電着技術による人工礁の造成—, 三井造船, 第35回腐食防食討論会予稿集 (盛岡) 腐食防食協会, 1988. 10

(1996年9月10日原稿受理, 1996年11月26日採用決定)