海水電解塩素防汚装置における Pb-Ag 陽極の適応性*

三浦 周敏** 村井 東助**

Applicability of Lead-Silver Anode in the Electrolysis of Sea Water for Anti-Fouling System

Chikatoshi Miura and Tōsuke Murai

Injection of electrolytically produced chlorine into sea water is one of the effective means to prevent heat-exchangers and pipelines from fouling with marine organisms.

This paper relates mainly to the chlorine evolution efficiency on a Pb-2.07% Ag anode in the electrolysis of the artificial sea water.

The chlorine evolution efficiency from the artificial sea water is 55~75 per cent at current densities of 10~200 mA/cm². The potential of the Pb-Ag anode increases considerably near a current density of 200 mA/cm² to result in reduction of corrosion resistivity of the anode.

The corrosion resistivity of the anode practically

disappears in the two-fold diluted sea water with reduced chlorine evolution efficiency. When degree of dilution reaches to 10, the anode simply dissolves without forming lead peroxide layer on the surface.

It is concluded that chloride ions are oxidized on the surface of lead peroxide, because the evolution of chlorine gas and stabilization of the anode potential are observed only after the formation of lead peroxide. The lead peroxide layer on the anode is found to be stabilized by the presence of sulfate ions in the electrolyte.

An example is given on the anti-fouling system by electrolytic chlorination using Pb-Ag anode.

1. ま え が き

海水を使用する冷却水系の送水管や熱交換器などに海中の微生物や貝類（特に、ムラサキイガイ、フジツボなど）が付着繁殖するために、送水管および熱交換器の効率が著しく低下するとともに金属材料へのデポジットアタックなどにより操業を停止せざるを得ない場合もある。

これらを防止するために、冷却水に海水を使用している火力発電所では直接配水系に塩素ガスを注入し防汚を行なっている¹⁻³⁾。冷却水に海水を使用する場合、海水中に存在する塩素イオンを電解し塩素ガスを発生させ塩素防汚処理を行なうことができる⁴⁻⁶⁾。

塩素電解陽極材料としては白金、白金-チタン、過酸化鉛、黒鉛、珪素鉄、磁性酸化鉄、鉛-銀電極等が考えられるが経済性、加工性および機械的強度の点から従来から陰極防食に使用されている鉛-銀電極を選んだ。

海水を電解する場合、陽極におけるおもなガス発生反

応として塩素発生と酸素発生反応が競争するものと予想される。塩素防汚処理の目的には当然塩素発生反応が優先的に進行することが望まれる。本報は鉛-銀電極の人工海水を電解したときの塩素発生効率についておもに報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料および電解液

電解鉛、電解銀からなる銀 2.07% 合金を用いた。内径約 4 mm のガラス管にて吸引鑄造を行ない、リード線をつけた試片を鑄造面 1 cm² 残してパラフィンにて被覆した。試験前にアセトン中に浸し、直ちにドライヤーで乾燥し実験に供した。電解液は人工海水 [Proc. AS TM, 50, 1131 (1950)] を使用し、希釈人工海水はそのつど人工海水を希釈し使用した。発生した塩素ガスを均一に溶解させるために電解液をわずかに攪拌した。電解液の取り替えは 1 日に 1 回行なった。

2.2 電解槽

2 個の 3 l ビーカーを使用し陽極室と陰極室とを分離し、陽極電位は飽和カロメル電極に照合した。すべての実験は大気開放室温にて行なった。

2.3 塩素発生効率の測定

* 昭和 43 年 10 月 15 日第 15 回腐食防食討論会（北九州市）において発表

** 日本防蝕工業株式会社（東京都千代田区丸ノ内 1 の 1 交通公社ビル）

海水を電解した場合の電極反応は複雑なものと思われるが陽極にて進行するおもなガス発生反応は次のようである。

発生した塩素ガスは水にすみやかに溶解し $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ なる水和物を作りさらに解離して次亜塩素酸と塩酸を生成する⁷⁾。

次亜塩素酸はさらに水素イオンと次亜塩素酸イオンに解離する。

定電流で電解発生した液相中の塩素量をヨウ化カリウム法にて測定した。反応は次のごとくである。

(5) 式から塩素 1 mol に対しヨウ素 1 mol が遊離する。(6) 式から次亜塩素酸 1 mol に対しヨウ素 1 mol が遊離するが、(3) 式により結局塩素 1 mol に対しヨウ素 1 mol が遊離する。後述の結果に示すごとく白金電極について測定した塩素発生効率率は 98% を示した。したがって発生した塩素は (5), (6) 式と同じように反応しているであろう。しかし (3) 式の反応速度は遅いので⁸⁾、陽極にて発生した塩素は溶液中で塩素ガスもしくは塩素水和物となっていると思われる。陽極で発生した塩素はすみやかに溶解するが⁷⁾、実験は大気開放であるためヘンリーの法則に従って塩素は一部気相中に逸散する。また、光、熱エネルギーによる分解または有機物などの反応によっても液中塩素濃度は減少する^{8,9)}。

図 1 は塩素効率を測定するときと同一条件下で通電しある塩素濃度になったとき電源を切ったのちの液中の塩素濃度減少を表わしている。この図 1 から塩素濃度は

図 1 電解槽中の塩素濃度減少速度

15 ppm 付近から直線的に減少しその減少速度は 1.5 ppm/hr となった。塩素量測定に際しては、液相中の塩素濃度が 15 ppm 前後になるような時間内に塩素の定量を行ない濃度減少速度から発生塩素量の補正を行なった。塩素濃度減少速度を一定とみなすと発生塩素濃度は次式で示される。

$$C = C_0 + K \cdot \Delta t \quad (7)$$

C : 発生塩素濃度 (ppm)

C_0 : 実測塩素濃度 (ppm)

K : 濃度減少速度 (1.5 ppm/hr)

Δt : 測定時間 (hr)

したがって塩素発生効率の計算は次のごとくなる。

$$\eta = \frac{C \times V}{F \times I \times \Delta t} \times 100 \quad (8)$$

η : 塩素発生効率 (%)

C : 発生塩素濃度 (ppm)

V : 電解液の重量 (g)

F : 電気化学当量 (1.32 g/Ahr)

I : 電流 (A)

Δt : 測定時間 (hr)

3. 実験結果および考察

3.1 塩素発生効率

陽極電流密度 10, 50, 100, 200 mA/cm² の定電流で 12 日間電解を行なったときの塩素発生効率の経時変化を図 2 に示した。塩素発生効率と電流密度との間に相関性はなく、塩素発生効率は 55~75% を示した。電流密度 10, 50 mA/cm² ではほぼ安定した効率を示した。しかし、200 mA/cm² においては日によって高い効率を示した。これは陽極電位が高くなり電流の変動が大きくなったためと思われる。比較のために平滑白金電極について試験を行なったところ陽極電流密度 100 mA/cm² で実

図 2 塩素発生効率の経時変化

測効率 93%, 補正効率 98% を示した。外島, 岡庭らによれば, 塩酸溶液中で白金電極は, 塩素イオン濃度が 10 m*M*/l 以下のとき 塩素発生反応は 酸素発生反応と競争する¹⁰⁾。人工海水の塩素イオン濃度は約 0.55 *M*/l であるから, 白金電極は 100% 塩素を発生することとなり, 98%はこの値に近い。0 日における塩素発生効率は電流密度の増加とともに大きくなるが, これは陽極に生成する過酸化鉛の生長速度に起因するもので, 褐色の過酸化鉛の生長速度は電流密度の増大とともに大きくなり, 200 mA/cm² においては数十分内で電極全体が褐色となった。電極の初期状態を見るために電流密度 50mA/cm² で電解したときの 1 時間までの塩素発生量と電位の経時変化を測定した (図 3) (塩素の定量は低濃度であるためオルトトリジン比色法によった)。電位が安定するまで

○ : 10 mA/cm², × : 50 mA/cm², ▲ : 100 mA/cm²

図 4 各電流密度における陽極電位経時変化

図 3 電流密度 50mA/cm² における陽極電位変化と塩素発生速度
(電極面積 0.1 cm²)

は塩素の発生は見られない。10 分たつと電位は安定し, 電極表面に褐色の過酸化鉛が観察され塩素の発生が見られる。したがって塩素イオンが酸化される点は過酸化鉛上であると推論できる。電解に使用した陰極は軟鋼板であるから鉄イオンが存在すると発生した塩素ガスは還元される可能性がある。鉄陰極と陽極を同一槽内に入れて塩素効率を測定した結果は分離した場合とほぼ一致する (図 2 点線)。鉄陰極はいわゆる完全に防食されているため, 鉄イオンの電解液中の混入は最少であり, 塩素効率の測定には何んら影響を及ぼさないと考えられる。

3.2 陽極電位および耐食性

陽極電位経時変化を図 4 に示した。電流密度 200 mA/cm² を除いて数十分後に安定した電位を示し耐食性も良好であるが, 電流密度 200 mA/cm² においては初期に十数 V に達し, 10 日後に 4~5 V になり過酸化鉛の膜は電極内部まで生長し耐食性はなくなる。人工海水中で電流密度 100 mA/cm², 2 時間定電流処理をした鉛-銀電極と白金電極の定電流下における電流電位曲線を図 5 に

図 5 Pb-Ag, Pt 電極の人工海水における電流-電圧曲線 (定電流測定)

示した。白金電極では $\log i$ に対し電位は直線的に変化するが, 鉛-銀電極では直線とはならず 100 mA/cm² を越えると高電位となり定電流の測定結果と一致する。鉛-銀電極は塩素発生効率 55~75% を示した。したがって電流電位曲線において全電流の 55~75% が塩素発生に伴う電流であり, 残りの 25~45% が酸素発生と電極の溶解に伴う電流と考えられる。表 1 に電極の耐食性, 表面状態, 腐食生成物の組成を示した。腐食生成物は X 線回折で同定を行なった。陽極上のおもな生成物は β -過酸化鉛であり¹¹⁾, 10 mA/cm² のものを除き, 他のものについては小さな PbCl_2 のピークが回折線図に認められた。

表 1 種々の電流密度における Pb-Ag 電極の特性

電流密度	10 mA/cm ²	50	100	200
耐 食 性	良	良	良	不良
表面状態	均 一	やや粗	やや粗	非常に粗
腐食生成物	β - PbO_2	β - PbO_2 PbCl_2	β - PbO_2 PbCl_2	β - PbO_2 PbCl_2

3-3 希釈人工海水における耐食性

海水が河川水などによって希釈されるような環境で鉛—銀電極が使用に耐えうるか、また塩素発生反応が影響されるかどうかを試験した。希釈人工海水は 2, 10 倍のものを使用し、電流密度 100 mA/cm² の定電流にて電解を行なった。結果を表 2 に示した。2 倍希釈液では

表 2 希釈人工海水における Pb-Ag 電極の特性
(電流密度 100 mA/cm² にて電解)

希釈度	1	2	10
耐 食 性	良	不 良	不 良
表 面 状 態	やや粗	非常に粗	溶 解
腐食生成物	β-PbO ₂ PbCl ₂	β-PbO ₂ PbCl ₂	PbCl ₂ PbCO ₃ (OH) ₂ ↓
塩 素 発 生 効 率	65	35	0

β-過酸化鉛は生成するが表面は非常に荒く耐食性はなくなり、塩素発生効率も通常人工海水に比べ約半分の 35% となった。10 倍 希釈液では過酸化鉛は生成せず塩化鉛 (Ⅱ) が生成し 9 時間で完全に溶解した。電解槽底に PbCO₃(OH)₂ の沈殿が認められたが、これは生成した塩化鉛 (Ⅱ) が溶液中に入り酸化され二次的に生成したものと考えられる。塩素ガスの発生は見られなかった。過酸化鉛の膜が生成しないのでその上でないと塩素イオンは酸化されないという前述の推論と矛盾しない。そこで人工海水中の硫酸根に着目し次の実験を行なった。10 倍希釈人工海水に通常人工海水と同一濃度になるように硫酸ナトリウムを加えた電解液中および 3% 食塩水中で電流密度 50 mA/cm² で電解した。2 時間後 3% 食塩水に人工海水と同一濃度になるように硫酸ナトリウムを加えた。そのときの陽極電位変化を図 6 に示した。10 倍希釈人工海水に硫酸ナトリウムを加えたものでは電極表

A : 3% 塩化ナトリウム溶液
B : 10 倍希釈人工海水 + 硫酸ナトリウム
図 6 陽極電位に及ぼす硫酸根の影響
(電流密度 50 mA/cm²)

面上に β-過酸化鉛を生成し、塩化鉛 (Ⅱ) となって溶解するようなことはなく、陽極電位も通常人工海水と同じ経過を示した。3% 食塩水中では β-過酸化鉛は生成するが非常に陽極面は粗となり、陽極電位は 3.8 V 付近を変動した。2 時間後に硫酸ナトリウムを加えたのち電位変動は小さくなりつつ下降し、さらに 2 時間後には通常人工海水と同じ電位を示した。したがって鉛—銀電極上の β-過酸化鉛の生成は硫酸根の存在によって安定化されると考えられる。鉛—銀電極の人工海水中において β-過酸化鉛が生成する電極反応は次の 2 反応が考えられる^{12,13)}。

硫酸根が存在しない 3% 塩化ナトリウム溶液中での過酸化鉛の生成反応は (10) 式の反応と考えられる。(10) 式の平衡電位 E(vs. SCE) は pH 7 のとき 0.011 V であり十分過酸化鉛が生成する可能性がある。人工海水中の硫酸根の濃度は約 0.029 M/l, pH 7 とすると (9b) の反応の平衡電位 E(vs. SCE) は 0.57V となり定電流下における電位は 1 V 以上であるから (9b) の反応によって過酸化鉛の生成可能性がある。したがって人工海水中の過酸化鉛の生成はおもに (9b) の反応によって進行するものと考えられる*。

4. 防汚装置の一例

防汚装置の一例を図 7 に示した。現在、塩素濃度は注

1 : 電解槽, 2 : Pb-Ag 電極, 3 : 海水取入口
4 : ストレーナー, 5 : 海水ポンプ, 6 : 整流器
図 7 防汚装置 (バイパス方式)

* (9b), (10) 式の平衡電位の計算
(9b) PbSO₄ + 2H₂O ⇌ PbO₂ + SO₄²⁻ + 4H⁺ + 2e⁻ [文献 12]
E_A = 1.685 - 0.118 pH + 0.0295 log (SO₄²⁻)
pH = 7, (SO₄²⁻) = 2.9 × 10⁻² M/l のとき
E_A = 1.685 - 0.118 × 7 + 0.0295 (log 2.9 - 2)
= 1.685 - 0.826 - 0.045
= 0.813
E_{SCE} = 0.572 V
(10) Pb + 2H₂O ⇌ PbO₂ + 4H⁺ + 4e⁻ [文献 13]
E_A = 0.666 - 0.0592 pH
= 0.666 - 0.414
= 0.252
E_{SCE} = 0.011 V

表 3 サニタリー系における各場所の残留塩素濃度と水素イオン濃度

測定場所	塩素量 (ppm)	pH	備 考
電 解 槽 内	5.0 以上	6.0	サニタリー系海水
Deck Crew's Bath	0.1	7.6	サニタリー系海水
Engineer's W.C.	0.1 以下	7.6	サニタリー系海水
ポンプ付近	0.1 以下	7.6 以上	空気抜き海水

入点で 0.2 ppm になるように設計している⁶⁾。船舶のサニタリー系における測定結果の一例を表 3 に示した。現在まで防汚装置を取りつけて 3 年経たがパイプが閉塞したことはなく十分防汚効果が認められた。

5. ま と め

鉛—銀 (2.07%) 電極の人工海水中での塩素発生効率を中心に試験を行なった結果次のことがわかった。

1) 鉛—銀電極の人工海水中における塩素発生効率は電流密度 10~200 mA/cm² で 55~75% を示す。

2) 鉛—銀電極は人工海水中で電流密度 10~200 mA/cm² で電極表面に褐色の β -過酸化鉛を生成し 50~200 mA/cm² では X 線回折図に塩化鉛 (II) のピークが認められ、200 mA/cm² になると陽極電位は上昇し、電極表面も粗となり耐食性はなくなる。

3) 鉛—銀電極は人工海水の希釈度が 2 倍になると耐食性がなくなるとともに塩素発生効率も通常人工海水中に比べ約半分となる。希釈度が 10 倍になると β -過酸化鉛は生成せずに塩化鉛 (II) となって溶解する。

4) 褐色の過酸化鉛が生成しはじめると電位が安定し塩素が発生することから塩素イオンが酸化される点は過酸化鉛であると考えられる。

5) 鉛—銀電極上に安定な過酸化鉛が生成するためには電解質中に硫酸根の存在が必要である。

6) 塩素による防汚効果は注入点での塩素濃度 0.2 ppm の連続注入であげられる。

(昭和 44 年 3 月 17 日受理)

文 献

- 1) 西村：用水と廃水, 1, 37 (1959)
- 2) 馬渡：用水と廃水, 3, 41 (1961)
- 3) 戸部：用水と廃水, 3, 51 (1961)
- 4) 児玉：公衆衛生雑誌, 2, 943 (1955)
- 5) 吉井, 植田, 堀口：三菱重工技報, 4, 231 (1967)
- 6) 岡, 吉井, 植田：造船協会論文集, 120, 231 (1966)
- 7) 中川：用水と廃水, 7, 177 (1965)
- 8) 柴田：無機化学全書 (III), p. 115, 丸善
- 9) 永沢：飲用水と食品用水, p. 84 (1967), 恒星社厚生閣社
- 10) 外島, 岡庭：電気化学, 34, 641 (1966)
- 11) 佐藤：防蝕技術, 8, 367 (1959)
- 12) 電気化学便覧, p. 109 (1964) 丸善
- 13) J. J. Lander : J. Electrochem. Soc., 103, 1 (1956)

新刊紹介

The Corrosion and Oxidation of Metals

First Supplementary Volume, U. R. Evans

(1968) Arnold Ltd., London, pp. 488

¥ 7,020

Evans は彼の名著 The Corrosion and Oxidation of Metals (1960) を追補するのに、新版という形をとらないで、ドイツの方式を借りてこのように別巻を出して行くことにした。

この別巻第 1 は Pt. 1 と Pt. 2 にわかれている。Pt. 1 では主として 1959 年から 66 年に発行された研究をまとめていて、その章立ては 1960 年の本巻と同じにし

てある。

Pt. 2 は 1959 年から 66 年の間に Evans が行なった講演と発表した論文を集めたものである。近年の Evans をうかがい知るうえから、Pt. 2 の主要題目をひろってみよう：腐食研究の経済的可能性；腐食が保護皮膜形成かを決定する因子（第 1 回国際腐食会議での講演）；大気中のさび形成腐食の電気化学的機構；健全な塗装計画の経済的有利性；鋼防食用金属顔料塗料；新しい金属顔料ペイント；金属中の水素による問題；機械的作用と化学作用との協同による割れ；金属工学における統計的方法；腐食電池と燃料電池。

(Y. H.)