隔膜式電解法カ性ソーダ濃縮工程材料について*

梶山 裕久**, 栗屋 裕**

**徳山曹達株式会社技術研究所

Studies on Materials for Concentration Process of Diaphragm Cell Caustic Soda

Yoshihisa Kajiyama** and Hiroshi Awaya**

**Research and Development Division, Tokuyama Soda Co. Ltd.

Corrosion of stainless steels in the diaphragm and the amalgam cell caustic soda solution has been studied by means of the immersion test and the analysis of the anodic polarization curve. The corrosion of the austenitic stainless steels and the nickel was enhanced with the increase of chlorate-concentration. In the diaphragm cell caustic soda solution, the stainless steel, containing 14 to 15% of nickel, was corroded most among the test specimens. The corrosion of ferritic stainless steel and ferritic austenitic stainless steel decreased with the increase of chlorate-concentration. Conclusively, both the ferritic and the ferritic austenitic stainless steels are preferred as the materials of the evaporator for the diaphragm cell caustic soda.

1. 緒 言

水銀式電解法カ性ソーダ（以下水銀法カ性と略す）と隔膜式電解法カ性ソーダ（以下隔膜法カ性と略す）の製造上の大きな違いとしては、水銀法では電解によってただちに 50% のカ性ソーダが得られるのに対し、隔膜法では、電解によって得られた陰極流出液がカ性ソーダを 10% 程度の低濃度しか含まず、しかも塩化ナトリウムをほぼ同濃度も不純物として含んでおり、蒸発缶で濃縮して析出塩を分離する工程を必要とすることである。このため、隔膜法カ性製造に当たって、蒸発工程の材料を選定することがきわめて重要である。

水銀法、隔膜法のカ性ソーダの腐食性の差については、NACE の T-5A 委員会が、各種金属材料について、約 6 カ月の現場浸漬試験を行ない、水銀法、隔膜法で腐食性に大きな差のないことを認め¹⁾、崎山らは、隔膜法カ性中に含まれる微量塩素酸イオンに注目しているが、モリブデンを含有しないオーステナイト系ステンレス鋼では、水銀法、隔膜法で腐食にとくに大きな差はないと報告している²⁾。

本報告は、蒸発工程材料選定を目的とし、水銀法、隔膜法のカ性ソーダの腐食性の差異、とくに塩素酸イオンの挙動について検討したものである。

2. 実 験

2.1 試験片および溶液

試験材料としては、Table 1 に示すような各種のオーステナイト系、フェライト系、二相合金のステンレス鋼およびニッケルを用いた。

浸漬試験には 50×30 mm（厚さ 2~3 mm）の短冊型試験片を用い、スプूल枠に取付けるため、中央に 8 mmφ の孔を開けた。

陽分極試験には、試験片は 1 cm 角の面のみ露出させ、残部はエポキシ樹脂で包埋して作った試験片電極を用いた。

試験用のカ性ソーダ溶液は、試薬特級の水酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウムを用い、NaOH 13~50%、NaClO₃ 0~0.6% の範囲で、所定の濃度に調整したもの、当社製の水銀法の 48% カ性、あるいは隔膜法のカ性を、15, 25, 48% に濃縮したものをを用いた。

2.2 実験装置

Fig. 1 左に示すように、内容積 3 l のインコネル製のビーカーを用い、試験片取り付けのためのインコネル製のスプूल枠を蓋の下部に吊り下げた。

試験片は、Fig. 1 右のごとく、スプूल枠にテフロンチューブで絶縁して取付けた。

陽分極曲線の測定にはポテンショスタットを用いた。

2.3 実験方法

インコネル製ビーカーに所定のカ性ソーダ溶液を 2.5 l 入れ、電気炉で昇温して、所定の温度に達してから、試

* 昭和 50 年 5 月 17 日腐食防食協会'75 春期大会(東京)にて発表

** 〒745 山口県徳山市御影町 1-1 (1-1, Mikagecho, Tokuyama 745, Japan)

Table 1. Composition of samples.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu
Sus 304	0.07	0.64	1.54	9.69	18.02	0.05	
Sus 316	0.07	0.82	1.72	10.96	17.70	2.37	
Sus 316L	0.02	0.91	1.22	13.78	17.23	2.52	
18Cr-20Ni-Mo-Cu	0.09	0.76	1.46	20.70	17.27	2.09	2.16
Sus 329J ₁	0.03	0.52	0.46	4.91	23.32	1.52	0.93
Sus 410	0.04	0.61	0.33	0.19	12.53		
Sus 430	0.07	0.58	0.38	0.19	16.91		
Sus 446	0.12	0.47	0.93	0.91	24.20		
Nickel				>99.5

Fig. 1. Apparatus for experiment.

試験片を取付けたスプール枠を試験液中に浸漬した。試験温度は 60~157°C, 試験時間は 24~600 時間である。

陽分極曲線の測定には、厚さ 5 mm の試料板を 10×10 mm の正方形に切りだしたものを用い、片面にリード線を取りつけた後、反対の面のみ露出させ、他の部分はすべてエポキシ樹脂で被覆した試験片電極を用いた。測定直前に露出面をエメリー 1000 番の研磨紙で最終研磨の表面仕上げを行なった。対極には白金板、照合電極は酸化水銀電極を用い、容器の外部に出して、キャピラリーを用いて溶液と液絡させ、試験片電極の電位を測定した。

溶液は 90°C および 110°C の 48% カ性ソーダ溶液を用い、これに試験片電極を直接挿入、30 分間電位を落

ちつかせた後、0.1 V/3 min の掃引速度で電位をあげ、自然電極電位から +0.5 V (酸化水銀電極基準) まで走査させ、電流密度-電位曲線を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬試験

3.1.1 溶液中の塩素酸イオンの影響

水銀法、隔膜法のカ性ソーダの腐食性の差異を検討するには、これらカ性ソーダの組成の違いを認識する必要がある。Table 2 にこれらのカ性ソーダの組成を掲げた。

水銀法、隔膜法のカ性ソーダの一番大きな差異は、隔膜法のカ性ソーダには塩化ナトリウムと塩素酸ナトリウムを含むことである。

水銀法、隔膜法の 48% カ性ソーダ溶液中の汎用ステンレス鋼の腐食を、100°C, 120°C で測定した結果を、Table 3 に示す。

水銀法カ性中では、腐食量は SUS 304, 316, 316 L とニッケル含有量が増すに従って減少し、従来の結果を裏書きする。しかし、隔膜法カ性中では、腐食量は SUS 304, 316, 316 L と増大し、ニッケル含有量が増大すると、耐食性が低下する。この現象は、隔膜法カ性中に存在する塩素酸ナトリウムの影響ではないかと考え、48% の水銀法カ性に塩素酸ナトリウム 0.2% 添加したときのステンレス鋼の腐食を検討したところ、Table 3 末尾のごとくであった。この結果は隔膜法カ性とまったく同傾

Table 2. Impurities in amalgam and in diaphragm cell caustic soda.⁸⁾
(As 50% caustic soda solution)

Composition	Amalgam cell (w/o)	Diaphragm cell (w/o)
Na ₂ CO ₃	0.02	0.10 -0.30
NaCl	0.0004	1.00
Na ₂ SO ₄	0.000	0.013 -0.020
SiO ₂	0.0002	0.018 -0.025
NaClO ₃	—	0.05 -0.10
CaO	0.0015	0.0017
MgO	0.0005	0.0010-0.0020
Al ₂ O ₃	0.0002	0.0013-0.0030

Table 3. Corrosion of austenitic stainless steels in 48% caustic soda solution. (24 hr)

Caustic soda	Specimen	Corrosion rate (m.d.d.)	
		100°C	120°C
Amalgam cell	Sus 304	42.2	244.0
	Sus 316	37.6	144.5
	Sus 316L	26.3	93.5
Diaphragm cell NaClO_3 : 0.27%	Sus 304	23.8	245.2
	Sus 316	161.2	324.6
	Sus 316L	187.0	541.3
Amalgam cell, added NaClO_3 0.22%	Sus 304	52.1	235.2
	Sus 316	139.1	393.1
	Sus 316L	197.4	579.8

Fig. 2. Effect of chlorate ion on corrosion rate of austenitic stainless steels in 48% caustic soda solution (100°C, 24 hr).

向である。

塩素酸イオンが隔膜法カ性の腐食性の重要因子と考えられるので、48% カ性ソーダ溶液に塩素酸ナトリウムを 0~0.5% 添加した時の、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食を検討してみた。その結果を Fig. 2 に示す。溶液中の塩素酸ナトリウム濃度が 0.1% 以上で SUS 316L と 316 の腐食に著しい差が現われる。崎山らは SUS 316 が塩素酸イオンの影響を受けることを見出したが、SUS 316 に含まれるモリブデンの影響と判断した²⁾。しかし、Fig. 2 において同程度のモリブデンを含みながら SUS 316L の方が、SUS 316 よりも激しく腐食していることから、塩素酸イオンを含む場合、ニッケ

Fig. 3. Effect of Ni-content on corrosion of austenitic stainless steel in 48% caustic soda solution (24 hr). A: Amalgam cell caustic soda, D: Diaphragm cell caustic soda.

ル 14~15% を含有するステンレスが最も腐食しやすいと考えられる。

この点を明確にするため、18 クロム-ニッケル系ステンレス鋼のニッケル含有量とカ性ソーダ溶液中での腐食量を求めると、Fig. 3 のごとくであった。

Fig. 3 において、ニッケル 9.7% の試料を除くと、いずれもモリブデンを 2% 程度含有するので、ニッケルの腐食量に対する影響と判断してよいであろう。これから、水銀法のカ性では、ステンレス中のニッケル含有量は多ければ多いほど、耐食性も増大するのに対し、隔膜法の場合には、ニッケル含有量が 14~15% に腐食の極大が現れ、使用温度が高くなるほど、影響が顕著である。

3.1.2 隔膜法カ性ソーダ用装置材料の選択

前節により、隔膜法のカ性ソーダは塩素酸イオンの存在のため、水銀法のカ性ソーダと腐食性が異なるので、

Table 4. Change of composition of caustic soda solution on concentration process of diaphragm cell process.

	First concent.	Second concent.	Last concent.
	%	%	%
NaOH	14.71	25.01	47.11
Na ₂ CO ₃	0.06	0.16	0.18
NaCl	13.38	7.10	1.39
Na ₂ SO ₄	0.21	0.30	0.04
NaClO ₃	0.048	0.084	0.274
SiO ₂	0.0006	0.0024	0.004
Fe ₂ O ₃	0.0003	0.0003	0.0021
Steam temp. (°C)	72	109	187 Flush 90°C
Solution temp. (°C)	54	90	143

Table 5. Corrosion of various stainless steels on concentration process of diaphragm cell caustic soda solution. (24 hr)

Sample	Corrosion rate (m.d.d.)	
	1-st concent. soln.	2-nd concent. soln.
	15% NaOH, 0.048% NaClO ₃	25% NaOH, 0.084% NaClO ₃
Sus 304	2.0	39.3
Sus 316	3.1	40.3
Sus 316L	2.7	51.2
Sus 410	3.5	76.8
Sus 430	0.6	5.8
Sus 329J ₁	0.6	1.3

水銀法カ性に適用できる装置材料をそのまま隔膜法カ性に適用するのは危険である。このため、隔膜カ性の濃縮工程の材料および隔膜カ性を種々の温度で使用するための材料について、検討してみた。

隔膜法では、電解で得られた陰極流出液を3段に分けて蒸発濃縮するのが普通である。Table 4 に示すように、初段濃縮でカ性ソーダを約 15%、次段濃縮で約 25%、最終段で 45% 以上に濃縮し、フラッシュさせて 48% のカ性ソーダ溶液を作る。

この時の初段液、次段液を用いて、各種ステンレス鋼の腐食率を求めると、Table 5 のごとくであった。Fig. 3 から予想されたように、SUS 304 よりニッケルの少ない二相合金系 SUS 329J₁、フェライト系 SUS 430 がきわめて良好な耐食性を示した。初段濃縮の条件では汎用オーステナイト系ステンレス鋼でも十分であるが、次段濃縮では二相合金系かフェライト系ステンレス鋼の方が望ましいように思われる。隔膜法のカ性ソーダを種々の温度で使用する環境を推定して、48% の隔膜法カ性ソーダ溶液中の各種ステンレス鋼およびニッケルの腐食に対する温度の影響を、Fig. 4 に示した。汎用オーステナイト系ステンレス鋼は、この環境には適さないもので省いた。二相合金系のステンレス鋼は 100°C では十分な耐食性を示すが、それ以上の温度では急激に腐食性が増

す。フェライト系のステンレス鋼は 100~140°C の温度範囲で、全面腐食に関する限りでは、ニッケルよりもすぐれた耐食性を示した。

Fig. 4. Effect of temperature on corrosion of stainless steels and nickel in 48% caustic soda solution (24 hr).

Fig. 5. Anodic polarization curve of austenitic stainless steels in 48% caustic soda solution (90°C).

Fig. 6. Anodic polarization curve of austenitic stainless steels in 48% caustic soda solution (110°C).

データはすべて 24 時間浸漬の腐食量を示したが、600 時間浸漬の結果も、ほとんど同じ傾向であった。

3.2 陽分極特性

水銀法、隔膜法のカ性ソーダの腐食性の違いを究明するため、カ性ソーダ溶液中の各種オーステナイト系ステンレス鋼の陽分極特性の検討を行なった。

Fig. 5, 6 にその測定の一部を示した。-800 mV (酸化水銀電極基準) 付近に、ごくわずかであるが、溶解電流が流れ、ニッケルの含有量の高いステンレス鋼ほど、この電流密度の大きいことを見出した。

この電位に試料を保つと、著しく腐食を生じることも認められ、カ性ソーダ溶液中のステンレス鋼の腐食の検討の手がかりになるのではないとも考えられるが、はっきりした結論を得るまでに至ってはいない。

4. 結 論

水銀法、隔膜法のカ性ソーダの腐食性について、主としてステンレス鋼を中心に検討し、次の結果を得た。

(1) 水銀法カ性ソーダ溶液の場合、ステンレス鋼は、従来知られているように、ニッケルの含有量が多いほど耐食性を増す。

(2) 隔膜法カ性ソーダ溶液の場合、ニッケルおよびニッケルを含むステンレス鋼の腐食は、水銀法の場合にくらべて増大し、ニッケルの含有量 14~15% のステンレス鋼が最も腐食されやすい。

(3) クロムを十分に含んだフェライト系ステンレス鋼や二相合金系のステンレス鋼は、隔膜法のカ性ソーダ

溶液中では、きわめて高い腐食抵抗性を示し、SUS 446 は純ニッケルよりも全面腐食は少なかった。

(4) 15% カ性ソーダ溶液、60°C (隔膜法カ性ソーダの初段濃縮の条件) のような比較的低濃度、低温の条件では、汎用オーステナイト系ステンレス鋼でも十分使用可能であるが、それよりも若干高濃度、高温、たとえば 25% カ性ソーダ溶液、100°C などの条件には、フェライト系ステンレス鋼、二相合金系ステンレス鋼がすぐれた耐食性を示し、隔膜法のカ性ソーダを取扱う装置材料として有望であると思われる。

(5) 隔膜法のカ性ソーダの水銀法との腐食性の差は、全面腐食に関しては、塩化ナトリウムの存在ではなく、塩素酸イオンの影響である。

本研究は、全面腐食のみを取扱った。このため、フェライト系ステンレス鋼、二相合金系ステンレス鋼の実用化に当たっては、さらに粒界腐食、応力腐食割れ、間隙腐食等、諸問題の検討を必要とする。これらについては改めて報告したい。

(Received September 27, 1975)

文 献

- 1) NACE, Task Group T-5A-9C: *Mat. Pro.*, 39 [7] (1971).
- 2) 崎山和孝, 藤本正美: 日本金属学会誌, 30, 622 (1966).
- 3) Olin Mathieson Mercury Cell Process, Blaw Knox Co., 1963.