海水淡水化装置用鉄系材料の腐食に及ぼす残留塩素の影響

中内 博二*, 大山 義一**, 大里 一夫*, 梶野 秀夫*

*東京工業試験所 **群馬県工業試験場

Effect of Residual Chlorine in Circulating Brine on Corrosion of Ferrous Materials for Desalination Plant

Hiroji Nakauchi*, Yoshikazu Ōyama**,
Kazuo Ōsato* and Hideo Togano*

*National Chemical Laboratory for Industry

**Gunmaku Industrial Research Laboratory

In desalination plant, supply sea water is chlorinated to prevent fouling and it seemed likely that the residual chlorine in circulating brine stimulates the corrosion of construction materials. Then, the corrosion of ferrous materials by residual chlorine in saline water was investigated by laboratory experiments using electrochemical polarization techniques. Nitrogen gas containing a known amount of chlorine gas was passed through deaerated 6% NaCl solution and the dissolved chlorine content was controlled over the range 0 to 10 ppm. Galvanostatic polarization curves of mild steel was measured in the stagnant chlorine-containing 6% NaCl solution and then the corrosion rates were determined on the basis of the cathodic polarization curves. To interpret the influence of dissolved chlorine in comparison with dissolved oxygen, the corrosion rates of mild steel in oxygenated test solution were also measured. In stagnant chlorinated test solution, the corrosion rates increased semilogarithmically with increasing dissolved chlorine content. Compared the corrosion rates in oxygenated test solution with those in chlorinated test solution in the same concentration expressed by ppm over the whole range, the former was about three times of the latter. The corrosion rates in stagnant deaerated test solution in which chlorine dissolved in concentration of 0.1 ppm increased by 5~10 percentage of those in absence of dissolved chlorine. The corrosion rates of mild steel in stirred test solution in the presence of either oxygen or chlorine in concentration of 0.2 ppm were determined for 50 hours by means of linear polarization method. On the basis of the above results and the published data relating to the corrosion in flowing saline water saturated with air, the corrosion behavior in flowing brine containing a small quantity of chlorine was discussed.

1. 緒 言

大形の多段フラッシュ海水淡水化装置の建設費の40~50%は伝熱管束の材料費で占められるという試算結果もあり、製造水のコストを安くするためには安価で耐食性のよい材料を選ぶことが必要である。淡水化装置で伝熱管使用量の90%以上を占める熱回収部および加熱器部の循環ラインは高度に脱酸素されており、従ってここでは安価な鉄鋼伝熱管は考慮の価値があり、また将来海水淡水化の普及に伴う資源面や海水汚染の点においても鉄鋼についてはあまり問題がないものと思われる。

従って筆者らは海水淡水化装置の熱回収部伝熱管に対し鉄鋼材料の実用の可能性を考慮し、最も一般的な軟鋼と2½Cr-1Mo鋼の適応性を実験室的に検討し、ラインのpH、温度、溶存酸素濃度、流速、溶液組成などの影響を明らかにしてきた^{1,2)}。本報はこれらに引続き、プロセス運転上原料海水に混入される残留塩素による軟鋼の腐食を検討したものである。

すなわち、海水淡水化装置の原料海水の取水設備に生物が付着するのを防止するため、取水管入口で海水の塩素処理を行なうが、その場合の塩素濃度基準として、例えば取水ピットで0.1ppm程度の塩素が残留するように濃度調整をしている。取水ピットの海水は冷却水として熱放出部を通過した後大部分は再び海へ放出されるが、一部は補給海水として、pHコントロールの場合、

* 〒153 東京都目黒区三田 2-19-19 (2-19-19, Mita, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan)

** 〒371 前橋市鳥羽町 190 (190, Toriba, Maebashi 371, Japan)

脱炭酸処理および脱ガス処理を受け、循環ラインに混入されて熱回収部伝熱管に入る。海水の pH は脱炭酸のため一時 pH 4 程度に低下するが、熱回収部に入る前には中性に調節され、循環ラインの pH は 7~7.5 の範囲内の一定値に維持される。中性溶液中では、溶解した塩素は HClO を生成しており、脱ガス処理では残留塩素は完全には除去されなくてある程度熱回収部に入ってくる恐れがある。塩素は酸素同様酸化剤であり、金属の腐食反応のカソード反応を復極させて腐食を増加させるものと考えられる。例えば、Larson³⁾は淡水中の鋼の腐食が残留塩素により増加することを示し、一方 Volkening⁴⁾は海水中の鋼に対しては高流速の箇所を除き、1 ppm の残留塩素は目立った影響を与えないとしているが、いずれも溶存酸素共存の下での結果であって、淡水化装置内のように溶存酸素が極めて少ない条件での塩素の作用は未だ明らかでない。

そこで、この残留塩素が淡水化装置の鉄系伝熱管や鉄系缶体の腐食に及ぼす影響を明らかにするために、循環ラインに模した脱酸素 6%NaCl 溶液を用いて実験室試験を行なった。さらに残留塩素の腐食と比較検討するため、溶存酸素による腐食も合わせて試験した。

2. 実 験

2.1 試験材料と試験液

試験片は市販の軟鋼丸棒 (JIS S 15 C) を用いて作製した。棒鋼から 10 mmφ×29.3 mm に切削成形した試験片は、その表面を湿式研磨紙で #1,000 まで仕上げ、Stern-Makrides 改良形試験片ホルダー⁵⁾に取付け、側面および一方の端面の合計 10 cm² を試験面とした。試験直前 1 N 塩酸で 1 分間酸洗して表面被膜を除いた後、手早く水洗しティシュペーパーで水分を拭きとり、直ちに試験液に浸漬した。

試験液は特級試薬の塩化ナトリウムと純水で調製した 6% NaCl 溶液である。

2.2 実験装置ならびに実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は大別して測定セル、電位測定装置、定電流分極装置、pH 記録装置ならびに塩素電解発生装置より構成されている。

2.2.1 測定セル

測定セルは内容積約 300 ml のバイレックスガラス製ハッロビーカーで、試験片の電位測定のためルギンキャピラリーがセル内に固定して設けられ、ビーカー外の照合電極室と接続しており、飽和カロメル電極がその中にセットされている。セルには白金対極 (表面積: 3cm²)、pH 測定用ガラス電極ならびに飽和カロメル電極、ガス通気用の気泡管および冷却器が設けられ、冷却器の出口は水封にして空気の逆流が防止してある。

- S : Specimen
- A : Auxiliary electrode
- G : Glass electrode
- R : Satd. calomel electrode
- B : Gas sparger
- J : Test solution
- T : Thermostat
- C : High impedance preamplifier
- D : Recorder
- E : Variable resistor
- A : Ammeter
- H : Battery
- I : pH meter
- K : Mercury cathode
- L : NaCl solution (300 g/l)
- M : Galvanostat
- M' : Carbon anode

Fig. 1. Experimental apparatus

2.2.2 電位測定装置

入力抵抗が 10¹⁰ Ω の電子式電位差計を記録計に前置した。

2.2.3 塩素電解発生装置

図示のようなガラス製瓶に水銀 (表面積: 約 20 cm²) を入れ、リードを取出してカソードとした。発光分光分析用カーボン電極 (直径: 0.75 cm) の先端を尖らせ、先端 4 mm 程度を残して他の表面は軟質テフロンテープを巻いて絶縁したものをアノードとした。300 g/l の NaCl 溶液約 110 ml をこの瓶に入れ、濃塩酸を 4 ml 加え、さらに時々塩酸を補充して液を酸性に保った。電解用電源は定電流装置 (横河電機製 2853 形) で ±0.1% の精度の電流設定ができる。なお図示しなかったが、導入する高純度窒素 (99.999%) の流量測定のためロータメータを設置し、さらに塩素電解発生装置と測定セルの

間には純水を入れた洗気瓶を置きガスの洗浄を行なった。

2.2.4 実験方法

a) 溶存塩素による腐食試験

測定セルに試験液 250 ml を入れ、セルを恒温槽 (40°C あるいは 95°C) 内におき、200 ml/min の流量の高純度窒素ガスを塩素電解発生装置を通過させた後測定セルに導き、一夜試験液中に通じて脱酸素を行なった。なお塩素電解発生装置は前回使用した後に十分窒素を通じて塩素ガスを駆逐してある。試験液が十分に脱酸素された後、電解発生装置に適当な電流を通じて塩素ガスを発生させ、この塩素ガスを 200 ml/min の定流量で通過する窒素ガスで抽出し、塩素含有窒素ガス (以下混合ガスと略称する) としてセル内の試験液に導入した。塩素ガスの溶解に伴ない試験液の pH が低下するので、稀 NaOH 溶液を間歇的に加え pH が 7.5 ± 0.2 の範囲内に収まるように手動で調節した。

試験液は時々サンプリングして o-トリジンを用いる比色法⁶⁾により溶存塩素濃度を測定した。サンプリングに際しては混合ガスを液面上に流し分析試料に気泡が混入しないように注意した。塩素濃度が 0.1~10 ppm の範囲では比色管法を適用したが、0.1~3 ppm の低濃度領域では光電比色計も併用した。比色管法および光電比色計による分析の誤差は $\pm 10\%$ 程度であった。

溶存塩素濃度が 0.1~10 ppm の範囲内の所定の値になったところで気泡管を試験液中より引上げ、引続いて試験終了まで同組成の混合ガスを液面上に流し、液面よりガスを吸収させて液中の塩素濃度の維持を図った。この静止状態の試験液に試験片を浸漬して 3 時間にわたり自然腐食させ、自然電位の経時変化を飽和カロメル電極に照合して測定した。3 時間自然腐食させた後、定電流カソード分極曲線を測定し、その曲線から腐食速度の近似値を求めた。実験は 40°C および 95°C において行った。

b) 溶存酸素による腐食試験

1 N-NaOH 溶液の洗気瓶を通して炭酸ガスを除いた空気または酸素と高純度窒素とを種々の比率で混合したガスを用い、また塩素電解発生装置を除いた以外、実験

装置や実験方法は前項と同じである。すなわち、40°C および 95°C において種々の溶存酸素濃度の静止 6% NaCl 溶液中で 3 時間浸漬した後の軟鋼の腐食速度を定電流カソード分極曲線から測定した。ただし試験液は pH の緩衝性が小さいために鉄の腐食反応の進行により pH が上昇する傾向を示し、稀塩酸溶液を加えて pH を 7.5 ± 0.2 の範囲に収めた。

3. 実験結果および考察

3.1 溶存塩素濃度の維持

本実験では、最初塩素電解発生装置において計算量の電流で濃厚 NaCl 溶液を電解し、電解液中を定流量で通過する窒素ガスにより一定速度で発生する塩素ガスを抽出して測定セル内の試験液に導き、そこで一定 pH の下に再溶解させて一定の塩素濃度を得ようと計画した。この溶存塩素の維持に関しては、上述のように、電解、抽出、再溶解の各過程が関与するので、まず塩素の生成ならびに抽出の効率を調べた結果が Table 1 に示してある。0.27~2.7 mA の範囲で種々の電流で電解し、生成した塩素ガスを 200 ml/min の流量の窒素ガスで抽出した混合ガスを 2.5% KI 溶液に導いて吸収させ、生成したヨウ素を N/20 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で分析した。分析で求めた混合ガス中の塩素ガス総量と通過電流量から計算した理論塩素ガス生成量とより生成ならびに抽出過程を含めた効率を求めたものである。表示のように、92~100% の効率が示され、平均 95% の効率で塩素ガスが生成抽出された。従って、塩素を電解発生させ窒素で抽出した混合ガス中の塩素ガス分圧は電解電流の調節により 95% 程度の精度でコントロールできるものと考えられた。

次に、このように塩素ガス分圧がコントロールされた混合ガスを 40°C の 6% NaCl 溶液に導入吸収させた際、液中の溶存塩素濃度の経時変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。印加する電流はその値の比率を 1:4:40 にして比較した。その結果、0.068 mA の低い電流値では 2~3 時間で溶存塩素濃度はほぼ定常に達し、その後は約 0.4 ppm の濃度を維持した。0.27 mA の場合は、溶存塩素濃度が定常に達するのに多少時間を要するよう

Table 1. Efficiencies in electrolytic generation of chlorine gas

Current applied (mA)	0.268	0.479	1.340	1.340	2.680
Amount of electricity passed (mA · hr)	30.6	23.0	29.4	26.8	45.6
Chlorine gas calculated (mg)	40.5	30.4	38.9	35.4	60.3
Chlorine gas observed (mg)	37.4	31.0	37.1	33.7	55.8
Efficiency (%)	92.3	102.0	95.4	95.2	92.5
		av.	95.1

Fig. 2. Absorption of chlorine gas electrolytically generated to 6% NaCl solution at 40°C and pH 7.5.

—○—: The gas was introduced into the solution.

---●---: The gas was passed over the solution.

になり、20 時間経過後においても 3 ppm 程度からさらに上昇傾向を示していた。2.7 mA で電解した際においても、溶存塩素濃度の上昇には時間を要し、20 時間後によりやく 40 ppm 程度になった。この 3 種の電流値における溶存塩素濃度の 20 時間後における値を 0.068 mA の場合を基準にして比較すると 1:7.5:100 となり、0.27 mA と 2.7 mA の間では溶存塩素濃度もほぼ 10 倍の比率が維持され、低電流域を除けば所期の目的は達せられたかに見えた。Fig. 2 の実験では 0.068 mA の場合、22 時間にわたりほぼ 0.4 ppm で定常状態にあるように見えたが、しかし別の同種の実験では同一の電流値を採用しているにも拘らず、20 時間以後次第に溶存塩素濃度が増し、70 時間後には 7 ppm にも達した。一方この 3 種の電流により生成する塩素ガスの分圧から平衡濃度を計算するとそれぞれ 11.6 ppm, 46.1 ppm および 423 ppm となり、この値から判断すると完全な平衡状態になるには非常な時間を要するものと思われる。従って電解電流を調節して塩素ガス分圧を定め、この混合ガスを通じて溶存塩素濃度を一定値に保つ方法では平衡状態が容易に得られないことが解った。

そこで一つの方法として、実験方法の項でも述べたように、適当な電流値で電解して適当な塩素ガス分圧を持つ混合ガスを作り、これをまず試験液中を通過させ、適当な時に気泡管を引上げて以後は混合ガスをセル内の試験液面上のみを流し、静止している液面から塩素ガスを

補足吸収させることを考えた。この方法を 0.068 mA および 2.7 mA の場合に適用した結果も Fig. 2 に示されている。0.068 mA の場合、22 時間液中に通じて 0.4 ppm を維持していた混合ガスを液中通過から液面通過に切換え、さらに 3 時間にわたり流しながら液中の溶存塩素濃度を測定したが 0.4 ppm で変化がなかった。2.7 mA の場合も溶存塩素濃度が 4 ppm になったところで混合ガスを液面通過に切換えると、3 時間後でも溶存塩素濃度は 5 ppm に上昇するに過ぎなかった。一方液中通過を続けて混合ガスの吸収を行なわせた場合には 25 ppm と著しく高濃度になっていた。以上の結果、混合ガスの液中通過から液面通過に切換えることにより溶存塩素濃度はほぼ一定に維持できるものと考え、今後の実験では Fig. 2 の結果を参考にしながら適当な電流値で電解した混合ガスを試験液中でバブリングさせ、適時分析し所定の溶存塩素濃度に到達したとき混合ガスを液面通過に切換え溶存塩素濃度の維持を図ることとした。

3.2 分極曲線測定による腐食速度の評価

前項の結果、溶存塩素濃度の維持方法が定まったので、溶存塩素濃度を 0~10 ppm に調節した静止状態の脱酸素 6% NaCl 溶液中において、軟鋼の浸漬 3 時間後のカソード分極曲線を 40°C および 95°C で測定し、得られた分極曲線から腐食速度を求め溶存塩素濃度との関係を検討した。95°C で測定された分極曲線の例を Fig. 3 に示す。またこの溶存塩素による腐食と比較するため 0~10 ppm の範囲で溶存酸素濃度を調節した静止の 6% NaCl 溶液中における軟鋼のカソード分極曲線も 40°C ならびに 95°C で測定し、同様に腐食速度と溶存酸素濃度との関係も求めた。

まず Fig. 3 に示されるように、95°C の脱酸素 6%

Fig. 3. Polarization curves of mild steel at different concentrations of dissolved chlorine in stagnant 6% NaCl solution at 95°C.

A: Cl_2 0 ppm

B: 0.3 ppm

C: 1.3 ppm

D: 8 ppm

NaCl 溶液中において軟鋼は $-770 \sim -800$ mV (SCE, 以下同様) の自然電位を示した。そして分極曲線は -900 mV より卑な領域ではターフェル線を示した。塩素が 0.3 ppm 溶存すると自然電位は塩素が溶存しない場合より多少貴な値を示し、分極も小さくなったが、その形状は溶存塩素が存在しない場合と大差なかった。しかし溶存塩素濃度が増すにつれて自然電位はさらに貴になり、また分極も次第に小さくなり、曲線の -900 mV 近傍において塩素が溶存しない場合のターフェル線とは異なった傾斜を持つ直線部分が明瞭に現われるようになった。 40°C においても 95°C の場合と同様の分極曲線群が得られたが、 95°C の場合に比して曲線群が多少低電流密度域に現われた。

いずれの温度においても塩素が溶存しない場合の分極曲線の直線部分はその傾斜がほぼ 0.2 V/decade である点からみて恐らく Stern⁷⁾ のいう水の還元の特フェル線を示しているものと判断される。一方塩素が溶存する場合に認められる直線部分は上述の特フェル線より急な傾斜を有し、この直線は恐らくカソード復極剤である溶存塩素の拡散限界電流 (分極曲線の測定がかなり非定常的なためか電位軸に平行とはならなかった) を示し、従って溶存塩素濃度が大なるほど拡散限界電流も大にな

ってくるものと考えられる。これらの直線を自然電位まで外挿した点の電流密度は腐食電流密度の近似値を与えるので、このようにして求めた軟鋼の腐食速度を Fig. 4 にプロットした。

一方比較のために、溶存酸素濃度を変えて測定した分極曲線では溶存塩素の場合と類似の結果が得られた。すなわち溶存酸素濃度が増すほど分極は次第に小さくなりまた拡散限界電流の直線部分も明瞭となった。温度の影響も溶存塩素の場合と同様であった。これらの分極曲線から求めた腐食速度は Fig. 4 に合せてプロットした。この図では軟鋼の腐食速度は ppm で表示した溶存ガス濃度と関係づけた。

図示のように溶存塩素による腐食は温度の高い方が激しく 95°C の腐食速度は 40°C のそれに比して約 4 倍の速度を示した。また溶存塩素濃度の影響をみると、 1 ppm 以上の濃度域では 40°C および 95°C とともに腐食速度の対数が濃度に比例して増加するものと考えられた。一方 0.1 ppm 近傍における溶存塩素による腐食を Fig. 4 から検討してみると、図の微少部分の変化のためあまり明瞭でないが、 40°C および 95°C において 0.1 ppm の塩素の溶存による腐食の増加は溶存しない場合のそれぞれ 5% および 10% 程度のものと判断された。

次に比較のため試験した溶存酸素による腐食では、温度の影響は溶存塩素の場合と同様であって高温ほど腐食が著しくなるが、濃度の影響は異なった。すなわち 40°C においては 5 ppm ぐらいまでは溶存酸素濃度に比例してセミログ的に腐食速度が増加したが、 6 ppm を超えるあたりから腐食速度は増加割合が低下し、 8 ppm 近傍で最大となり、それ以上の濃度ではむしろ減少した。この腐食速度の極大現象は高濃度の溶存酸素による不働態化によるものと考えられた。一方 95°C では酸素ガスを用いても 4.2 ppm の溶存酸素濃度にしかならないので、 40°C におけるような不働態化は認められず、 $1 \sim 4.2$ ppm の範囲で腐食速度と溶存酸素濃度の間にはセミログ関係が成立した。

次に各温度において溶存塩素と溶存酸素とによる腐食の比較であるが、比較しやすいように Fig. 4 のデータを両対数にプロットし直したものが Fig. 5 である。各温度における腐食速度と溶存ガス濃度との関係は全濃度域にわたる一つの関係として表現すると、図示のように多少誤差が大きくなるが 4 本の平行な直線で表わすことができる。そして各温度ごとに 2 種の溶存ガスによる腐食を比較すると、いずれの温度においても溶存ガス濃度が ppm 表示で同一の場合、溶存酸素による腐食が溶存塩素による腐食の約 3~3.5 倍となる結果が得られた。

この両者による腐食を比較検討する。塩素ガスは水に溶解すると HClO を生成し、この HClO は分解して O

Fig. 4. Effect of concentration of dissolved gases on corrosion rate of mild steel in stagnant 6%NaCl solution at 40°C and 95°C .

—■—: Cl_2 , 40°C
 —□—: Cl_2 , 95°C
 —●—: O_2 , 40°C
 —○—: O_2 , 95°C

Fig. 5. Logarithmic relations between corrosion rate of mild steel and concentration of dissolved gases in stagnant 6% NaCl solution.

A: O₂, 95°C

B: Cl₂, 95°C

C: O₂, 40°C

D: Cl₂, 40°C

を放出する。

(1) 式と (2) 式から (3) 式が得られる。

すなわち 1 mol の溶存塩素による腐食は 0.5 mol の溶存酸素による腐食に対応し、この 2:1 のモル濃度比を ppm 濃度比でとれば 4:1 となり、同一 ppm 濃度で比較すれば溶存酸素による腐食は溶存塩素による腐食の 4 倍に相当することになる。Fig. 5 の結果では大体これに近い値が得られた。なお図は省略したが Fig. 4 に示した結果を当量濃度で書き換え、両対数でプロットすると、溶存塩素ならびに酸素による腐食速度と当量濃度の関係は各温度ごとにそれぞれ一つの関係曲線で表わすことができ (3) 式の当量関係は成立しているものとみなされよう。

3.3 連続腐食実験

これまでの実験は液が静止している条件で、しかも短時間の分極試験の結果なので、流動下で少し長時間にわたる実験を行った。試験液はガスによる連続攪拌とマグネチックスターラーによる 600 rpm の攪拌とで流動条件とした。試験時間は 50 時間で、混合ガスを用いる実験では、実験期間中適時液をサンプリングして溶存塩素

濃度を測定し、その値に応じて塩素発生用の電解電流を調節して溶存塩素濃度の維持に務めた。その結果実験中の溶存塩素濃度はほぼ 0.1~0.3 ppm の範囲に収めることができた。従って比較試験としての空気を用いる実験では溶存酸素濃度を 0.2 ppm に調節した。試験温度は 40°C であり、長期間にわたり pH を一定に保つ必要上、試作した pH スタットを用い微アルカリ性または微酸性脱気 6% NaCl 溶液を自動的に加え、試験液の pH を 7.5 ± 0.1 に維持した。試験片は分極試験と同様に試験直前に酸洗して被膜を除去した。実験中における腐食の経過を明らかにするため、腐食速度の測定には分極抵抗法を採用しカソード方向に分極させる定電流法で分極抵抗を適当な時間間隔ごとに測定した。分極抵抗測定のための通電時間は 2 分間であったが、ほとんどの測定において 1 分以内に分極は定常値に到達していた。

50 時間にわたり鋼の腐食挙動を分極抵抗の測定で追跡した結果では、腐食速度に対応する分極コンダクタンスが試験初期には塩素通気で 0.2 mΩ/cm²、空気通気で 0.4 mΩ/cm² 程度の値であったが、時間の経過に伴ないその値が次第に大きくなり、50 時間後にはそれぞれ 0.6 mΩ/cm² および 0.5 mΩ/cm² となり、塩素の方が多少大きな腐食を示す結果を得た。そこで窒素のみを通じたときの鋼の腐食を測定したところ 0.2 mΩ/cm² 程度のかなり大きな腐食速度を示し、しかも時間の経過とともに増大する傾向を示した。この結果から上述の塩素および空気による試験の際にもそれぞれの腐食速度には無視できないブランクの腐食が重畳されており、しかもそれが一定していないため短時間の分極曲線測定とは異なる結果が得られたものと判断された。そこで連続腐食試験の中途において、約 10 時間ごとに混合ガス中の塩素や空気を止めて窒素ガスのみとし、これを約 30 分間通じて液中の塩素や酸素を除いた後分極抵抗を測定し、この分極コンダクタンスをその経過時間におけるブランク腐食速度と定め、その前後における混合ガスや空気通気時の腐食速度との差を、その経過時間における塩素または空気による腐食速度とした。このようにしてブランク補正した分極コンダクタンス {Δ(1/R_p)} の経時変化を 0.1~0.3 ppm の溶存塩素ならびに 0.2 ppm の溶存酸素について測定した結果を Fig. 6 に示す。なお Δ(1/R_p) と腐食速度の関係は別報⁹⁾で既に求めてあり、0.1 mΩ/cm² の分極コンダクタンスはほぼ 1.5 μA/cm² の腐食速度に相当する。塩素による腐食速度は、初期にはブランクとの関係で異常に小さいが、10 時間以後は空気による腐食とほぼ並行的な変化を示している。そして溶存塩素による腐食はほぼ同濃度の溶存酸素による腐食の約 1/2 の大きさを示し、分極曲線の測定から推定された両者による腐食の差に近いものであった。

Fig. 6. Change of polarization conductance of mild steel in stirred 6%NaCl solution at 40°C with time.

A: O₂ 0.2 ppm

B: Cl₂ 0.1~0.3 ppm

$\Delta(1/R_p)$: The difference between polarization conductance under dissolved chlorine or oxygen and polarization conductance under deaeration with nitrogen.

連続試験において、塩素または空気通気ならびに窒素によるブランク試験において得られた腐食速度の平均的な値はそれぞれ $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ならびに $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、Fig. 4 に示す静止条件での結果と比較して流動の影響が現われている。溶存塩素または溶存酸素によるカソード反応は拡散律速であるので流動の影響を受けることは明らかであり、また窒素のみの場合でも流速の増加により腐食が増大することは既に報告¹⁾した。

以上は主として攪拌による流動条件下の結果であるが、淡水化装置の循環ラインは $1.5 \sim 2 \text{ m/sec}$ の高流速で伝熱管内を流れるので $1 \sim 2 \text{ m/sec}$ の流速がある場合を検討した。そのためには脱酸素の状態では 2 m/sec の流動条件下のデータが必要であり、詳細は別報⁹⁾において報告するが、 60°C の脱酸素 6% NaCl 溶液が 2 m/sec の流速で流れている鋼管の腐食速度を測定した結果では $4 \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であったというデータを利用する。

溶存酸素飽和下の海水中の鋼の腐食に対する流速の影響は、温度、塩類濃度により種々に変化しており、たとえば LaQue¹⁰⁾ は 23°C 、塩分 2.8% の試験液中において 1 m/sec および 2 m/sec の流速になると流速ゼロの場合のそれぞれ約 3 倍および 6 倍に腐食が増大するとしており、また小若ら¹¹⁾は、 35°C の 3% NaCl 溶液中の軟鋼は 1 m/sec および 2 m/sec で静止の場合の約 10 倍および 20 倍、 55°C ともなるとそれぞれ 30 倍および 45 倍もの腐食の増大を示すとしている。このように条件の

差により異なった結果が得られているが、本実験における流速の影響も小若らの結果と同様の傾向を示すものと仮定し、また本実験における 40°C の結果および 60°C のデータを小若らの 55°C の結果と同温度のものとして取扱う。試験液が静止し空気飽和（溶存酸素濃度約 6 ppm）のときの腐食速度は Fig. 4 から約 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、 1 m/sec および 2 m/sec の流速下ではそれぞれ $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $675 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の腐食速度となる。各流速下の腐食速度は溶存酸素濃度に比例するとすれば、静止条件では Fig. 4 に示すように空気飽和と脱酸素の間で腐食速度は $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に減ずるから、脱酸素時の腐食速度は飽和時の約 5% となる。 0.1 ppm の酸素濃度時を近似的に脱酸素時に対応させ、 1 m/sec および 2 m/sec の時の腐食速度の 5% を求めるとそれぞれ $22.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $33.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。また Fig. 5 に示すように塩素による腐食は同濃度の酸素による腐食の約 1/3 とみなせるから 0.1 ppm の溶存塩素による腐食速度はそれぞれ約 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度になるものと推定される。既に述べたように 2 m/sec の流速で塩素が溶存しない場合の腐食速度は $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であるから $1 \sim 2 \text{ m/sec}$ の流速下では 0.1 ppm の溶存塩素の存在により腐食速度は塩素を溶存しない場合の 2~3 倍に増加するものと予測される。

以上の推論は取水ピットに残留する 0.1 ppm の塩素がそのまま淡水化装置の熱回収部に入ってくる場合を想定して行ったものであるが、東京工業試験所の臨海研究施設（茅ヶ崎市）における $3,000 \text{ m}^3/\text{day}$ の淡水化装置での実験では、脱気脱炭酸処理を受けた補給海水中には残留塩素はほとんど認められない結果¹²⁾を得たことがあり、また補給海水と循環ラインとの量的な関係もある。従って循環ラインの最も激しい環境条件 (120°C , 2 m/sec) で鉄系材料の腐食に及ぼす塩素の役割をさらに明確にする実験が必要であり、一方循環ライン中への塩素の溶解に関しては化学工学的な見地からの検討も必要となろう。

4. 総 括

淡水化装置では、装置の金属材料の腐食を防止するために高度の脱酸素が行なわれるが、取水は塩素処理を受けるので残留塩素が循環ライン中に入り、熱回収部伝熱管や缶体の腐食を増加させる恐れがある。この残留塩素による鉄系材料の腐食を検討するため、 40°C および 95°C で溶存塩素濃度を $0 \sim 10 \text{ ppm}$ に調節した静止の脱酸素 6% NaCl 溶液中において軟鋼の浸漬 3 時間後のカソード分極曲線を測定し、この曲線から腐食速度を推定し溶存塩素濃度との関係を検討した。また比較のため $0 \sim 10 \text{ ppm}$ の範囲で溶存酸素濃度を調節した 6% NaCl

溶液中で同様に軟鋼の腐食速度を求めた。

脱酸素下の静止条件では、溶存塩素濃度と腐食速度との間にはセミログ的關係があり、また 95°C の腐食速度は 40°C におけるそれに比して約 4 倍に増加した。一方溶存酸素に関する軟鋼の腐食は 40°C では溶存酸素濃度の高い領域で不働態化に基づく腐食速度の極大が認められたが、その他の領域では溶存塩素による腐食と大体平行的な關係にあり、溶存酸素による腐食は ppm で表示した同濃度の溶存塩素による腐食の約 3~3.5 倍になるものと考えられた。

静止条件では、0.1 ppm の溶存塩素は塩素を含まない場合に比べ 5~10% 腐食を増加させるが、攪拌条件下における連続試験により流動の影響を検討した。さらに 1~2 m/sec の高流速下における溶存塩素による腐食についても考察を加え、0.1 ppm の溶存塩素により腐食速度は塩素を溶存しない場合の 2~3 倍に増加するものと予想した。

(Received June 27, 1977)

文 献

- 1) 佐々木英次, 神田幸雄, 大里一夫, 中内博二, 桐野秀夫: 防食技術, **24**, 351 (1975).
- 2) 佐々木英次, 神田幸雄, 大里一夫, 中内博二, 桐野秀夫: 防食技術, **24**, 357 (1975).
- 3) T. E. Larson & R. V. Skold: *Corrosion*, **14**, 285 t (1958).
- 4) V. B. Volkening: *Corrosion*, **6**, 123 (1950).
- 5) 日本学術振興会編: “金属防蝕技術便覧” (新版), p. 619, 日刊工業 (1972).
- 6) JIS K-0101 (1971) p. 81.
- 7) M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 600 (1955).
- 8) 高崎新一, 中内博二, 大里一夫, 桐野秀夫: 防食技術, **24**, 297 (1975).
- 9) 中内博二, 大里一夫, 桐野秀夫: 防食技術投稿中
- 10) 日本学術振興会編: “金属防蝕技術便覧” (新版), p. 175, 日刊工業 (1972).
- 11) 小若正倫, 長野博夫: 防蝕技術, **20**, 213 (1971).
- 12) 大久保悌二: 私信