

## 海水電解用酸素発生陽極を用いた煎ごう釜の電気防食法の開発

加藤 善大

東北工業大学工学部

**概要** 製塩工業において、イオン交換膜電気透析法により通常の海水の 5-6 倍の濃度に濃縮した海水を釜で煮詰める工程を煎ごうと言う。この煎ごう釜は高温高濃度という条件で稼働するため、鉄、ステンレスクラッド鋼、チタンクラッド鋼など腐食に耐えるために進化してきている。しかし、これらの材料でも腐食は避けられず、一定期間の使用後に交換が求められる。

被覆防食、電気防食および防食剤による防食がある。なかでも、電気防食は、水中や土壌中の金属に電流を流し、電位を操作することで腐食を防ぐ方法である。電気防食には、卑な金属を電氣的に接触させる犠牲陽極法と、外部電源を用いる外部電源法がある。鉄にマイナスの電流を流すことで鉄の溶解を抑制できる可能性がある。

通常、外部電源法に用いる陽極は、アノード分極において安定な Pt などの不溶性酸化物電極が用いられる。外部電源法を煎ごう釜に用いることにより、使用される材料の腐食を抑制することが可能と考えられる。しかし、通常の不溶性電極を用いると、有害な塩素が生成してしまう。

これまで、私たちの研究室では多量に存在する海水の直接電解により水素製造し、それと二酸化炭素を反応させメタンとすることを提案してきた。海水の電気分解では、海水中に塩素イオン  $\text{Cl}^-$  が含まれるので、通常電極を用いると  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  の反応が起こり、猛毒の塩素を発生する。水素を供給するたびに、塩素を発生させるわけにはいかない。このため、塩素ではなく酸素のみ ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) を発生させる電極の創製を長年行ってきた。

本研究では、ステンレスおよび鉄を模擬海水中に浸漬した際の腐食状況を調べたのち、これらの材料に海水電解用酸素発生陽極を用いた電気防食を適用した際の腐食状況を調べた。  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で電気防食することにより、ステンレスの重量変化が見られないことが明らかとなり、煎ごう窯に用いられるステンレスおよび鉄に海水電解用酸素発生陽極を用いたカソード電気防食を適用することにより、防食を施さないものに比べて格段に腐食を抑制することができることが明らかとなった。

### 1. 研究目的

日本は鉱物岩塩の産出が少なく、古くから海水を原料とした製塩が行われてきた。その製法として、古くから天日塩田法が行われてきたが、これは天候に左右されるため、日本の高湿多雨な気象条件においては非常に生産性の低い手法であった。その後、1970 年代初頭におけるイオン交換膜電気透析法の導入により、大規模工場での生産が始まり飛躍的に生産量が増大した。<sup>1)</sup>

図 1 は製塩工程の概略図を示す。現在、主流となっている工程は、通常海水を濃縮する「採かん」と煮詰めて塩の結晶を採取する「煎ごう」からなる。採かんにはイオン交

換膜電気透析法が用いられ、煎ごうには真空式蒸発缶が用いられる。

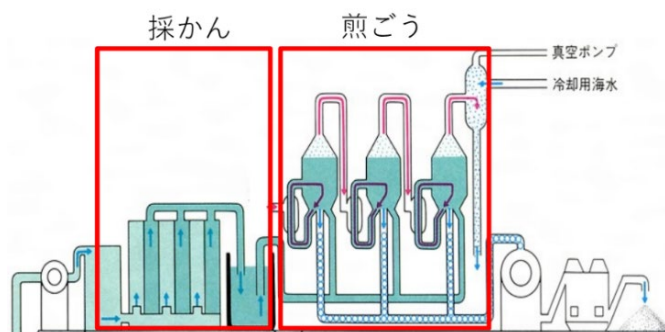


図 1 製塩工程の概略図

煎ごう釜は、高温高濃度塩水での過酷な使用条件に耐えるため、鉄、鋼板、ステンレスクラッド鋼、チタンクラッド鋼およびモノルクラッド鋼と進化してきている。しかしながら、これらの材料の腐食減耗は避けられず、一定期間の使用の後に交換を要する。材料の腐食を抑制する防食技術には、被覆防食、電気防食および防食剤による防食がある。なかでも、電気防食は、水中や土壌中の金属に電流を流し、電位を操作することで腐食を防ぐ方法である。電気防食には、卑な金属を電氣的に接触させる犠牲陽極法と、外部電源を用いる外部電源法がある。通常、外部電源法に用いる陽極は、アノード分極において安定な Pt などの不溶性酸化物電極が用いられる。この電気防食の外部電源法を煎ごう釜の鋼材に用いることにより、使用される材料の腐食を抑制することが可能と考えられる。しかし、Pt などの不溶性酸化物電極を用いると、有害な塩素が生成してしまう。

私たちは将来の化石燃料の枯渇および二酸化炭素の増加による地球温暖化を防ぐため、グローバル二酸化炭素リサイクルを提案してきた。図2はこのシステムの概略を示している。このシステムは大きく分けて2つの行程がある。初めの工程では、広大な土地があり、豊富に太陽エネルギーを受ける事ができる砂漠地帯で太陽光発電を行い、その電力を豊富に存在する海水の電気分解に用いて水素を製造する。次に、地球温暖化を引き起こす温室効果ガスである二酸化炭素を、大規模な工場・発電所等から回収し、液化した後タンカーで砂漠沿岸へ輸送、初めの工程で製造した水素と反応させることでメタンとする。このメタンを再びタンカーへ積み込み、大規模消費地で消費、再び二酸化炭素を回収する。二酸化炭素は唯一の炭素源として貴重な原料なため、メタンの燃焼は、二酸化炭素が回収できる施設でだけ行う。二酸化炭素の確実な回収と、再生可能エネルギーにより水素を継続して製造することで、二酸化炭素を資源としながらエネルギーを製造・供給することが可能となる。

このシステムにおいて、水素製造のための海水電解用陽極の創製は重要である。すなわち、大量の水素を製造するたびに陽極のから猛毒の塩素を生成することは好ましくない。このため、海水電解のさいに塩素を発生させず酸素のみを生成させる電極の創製を行ってきた。

## グローバル二酸化炭素リサイクル

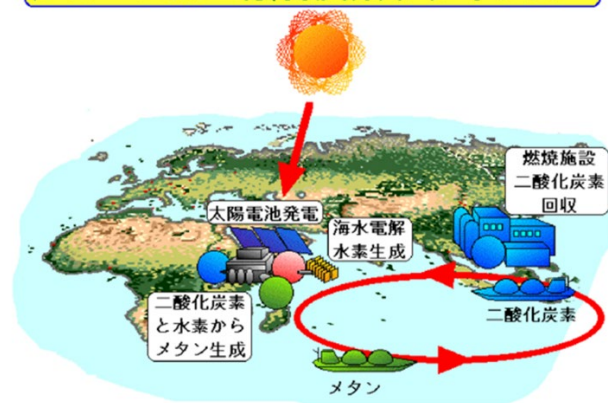


図2 グローバル二酸化炭素リサイクルの概略

これまでの研究から、チタン基板の上に  $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  複酸化物の中間層を形成し、その上に  $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$  複酸化物電極は、塩酸で pH 1 に調製した 25°C の 0.5 M NaCl 溶液中、電流密度  $1000 \text{ Am}^{-2}$  において、4300 時間程度 99% 以上の酸素発生効率を維持し、高い耐久性を示している。<sup>2,3)</sup>

この電極を外部電源法の陽極として用いることにより、塩素を発生せず煎ごう釜の腐食を抑制できるものと考えられる。本実験では、ステンレスおよび鉄を模擬海水中に浸漬したさいの腐食状況を調べたのち、これらの材料に海水電解用酸素発生陽極を用いた電気防食を適用したさいの腐食状況を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素発生電極の作製

図3に酸素発生電極の作製方法を示す。網目状 (Expanded-Ti) の 99.9%Ti を電極基板とした。電極の前処理として、0.5 M HF 溶液中で自然酸化物を除去したのち、90°C、11.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中に 20 分間浸漬して化学エッチングを行った。そののち、蒸留水で 20 分間洗浄し、表面に生成した硫酸チタンを取り除いた。

電解中に電極活物質と基板との界面で絶縁性の  $\text{TiO}_2$  酸化物皮膜が形成するため、酸化物被膜の形成を抑制するために Ti 基板に  $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  中間層を熱分解によって形成した。塩化イリジウム酸および塩化すず(IV)を用い、 $[\text{Ir}^{4+}] = 0.13 \text{ M}$ 、 $[\text{Sn}^{4+}] = 0.13 \text{ M}$  となるブタノール溶液を調製した。

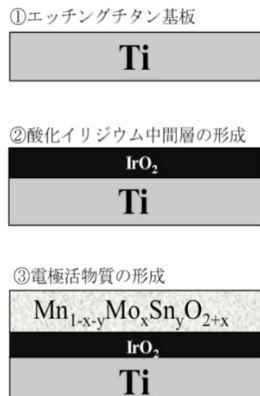


図3 海水電解用酸素発生陽極の作製手順

その溶液を刷毛でチタン基板に均一塗布し、これを大気中 90°C で 10 分間乾燥後、大気中 450°C で 10 分間熱分解を行った。この塗布工程を 3 回繰り返す、最後の 1 回は 450°C で 1 時間熱処理を行った。これにより Ir<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 複酸化物層を形成した。基板を 0.8 × 1.6 cm (網目構造のため見かけの表面積 1.8 cm<sup>2</sup>) の大きさに切り出し、長さ 10 cm の 0.1 mmφ の 99.99% Ti 線をスポット溶接して電極とした。

この電極を 10 M NaOH, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 5 分間ずつ電解洗浄した後、濃硫酸を用いて pH 0.45 に調製した 0.2 M MnSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O, 0.003 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O, 0.006 M SnCl<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 溶液を用い、液温 90°C, 電流密度 600 Am<sup>2</sup> で 30 分のアノード電着を 3 回行い、電極活物質である Mn<sub>1-x-y</sub>Mo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> 複酸化物層を形成した。

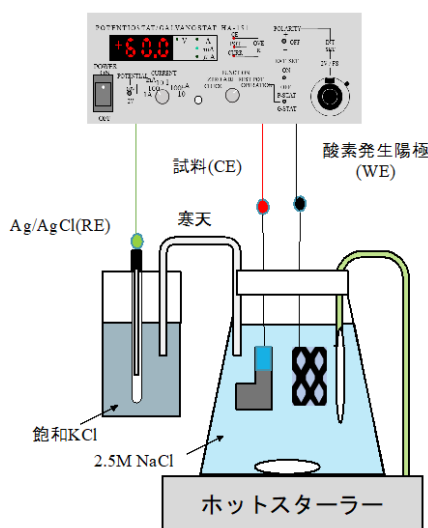


図4 定電流分極装置の模式図

## 2.2 定電流分極曲線の測定

図4は、定電流分極装置図を示している。上記の鉄およびステンレス鋼試料にそれぞれ 1 mmφ の 99.5% 鉄線および 1 mmφ の SUS304 ステンレス線をスポット溶接して電極とした。これをカソード、Mn<sub>1-x-y</sub>Mo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> 複酸化物酸素発生陽極をアノードとして 2.5 M NaCl 中における定電流分極曲線を作成した。なお、参照電極には、Ag/AgCl 電極を用いた。この分極曲線から電気防食に用いる外部電流を決定した。

## 2.3 電気防食によるステンレスおよび鉄の腐食状況

電気防食に用いる陽極は、Ir<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/Ti 電極上にアノード電着した電極であり、これを 25 および 98°C とした 0.5 および 2.5 M NaCl 中に浸漬し、99.5% 鉄および SUS304 ステンレスをカソードとして電流密度 20 および 200 μA/cm<sup>2</sup> を印加して、そのさいの重量変化を調べた。

## 3. 研究結果および考察

### 3.1 鉄、ステンレスの浸漬時間と重量変化の関係

図5は、ステンレスを 25 および 95°C の 2.5 M NaCl 中に浸漬したさいの浸漬時間と重量変化の関係を示している。なお、内側のグラフは鉄の場合を重ねて示している。ステンレスは、2 週間程度の浸漬実験では 25°C の溶液では重量変化はほとんど見られない。これに対して、98°C の溶液に浸漬した場合、浸漬初期に 0.05% の重量減少を示したのち、徐々に減少していき 2 週間程度では、0.2% 程度の減少がみられる。なお、鉄の場合、25°C の溶液中では時間とともに直線的に重量減少しており、ステンレスに比べて 200 倍程度減少速度が大きいことがわかる。これらのことから、煎ごう工程では、高温高濃度の海水となるため、ステンレスを用いるのがベストであるが、徐々に腐食損耗があるため定期的な交換が必要である。

図6は、鉄を(a)25 および(b)98°C、ステンレスを(c)25 および(d)98°C の 2.5 M NaCl 中に浸漬したさいの表面形を示している。鉄を 25°C の溶液に浸漬すると(a)のように全面に赤錆が観察される。98°C の溶液では、主に黒錆が観察される。これに対して、ステンレスでは 25°C では、ほとんど腐食は見られないものの、98°C では、エッジ部から腐食生成物が見られることがわかる。



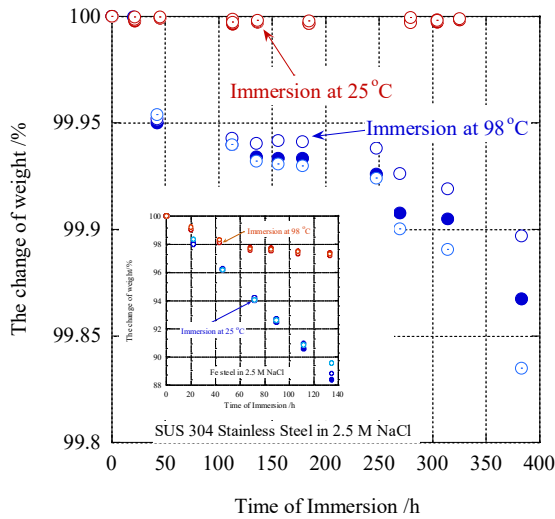


図5 鉄及びステンレスを25及び98°Cの2.5 M NaCl中に浸漬したさいの浸漬時間と重量変化の関係

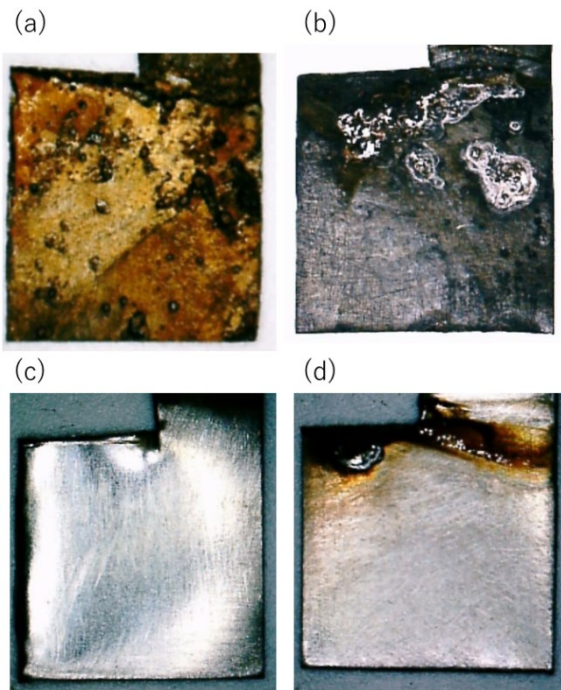


図6 鉄を(a)25及び(b)98°C, ステンレスを(c)25及び(d)98°Cの2.5 M NaCl中に浸漬したさいの表面形状

図7は、 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物電極のアノード分極曲線、鉄およびステンレスのカソード分極曲線を示している。 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物電極における1.2 V付近からの電流密度の増大は、酸素発生によるものである。鉄およびステンレスのカソード分極曲線は、-1 Vまでの酸

素還元電流による電流密度の停滞を示したのち、水素発生反応による電流密度の急激な増大が見られる。

図8は鉄の電位-pH図を示している。 $Fe^{2+}$ とFeの境界線は $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ であり、電位が-0.6 Vより大きくなると $Fe^{2+}$ として溶解していくことを示している。すなわち、本実験に用いた水溶液は中性pH7を考慮すると、鉄の電位を-0.5 V以下に保持する必要があると言える。図7におけるカソード分極曲線から-0.5 Vでの電流密度は $10 \mu A/cm^2$ 程度となり、鉄の電極面積を $3 cm^2$ とすると $30 \mu A$ を印加することにより、鉄およびステンレスの電位を-0.5 V以下に保持でき腐食を抑制できると予想される。

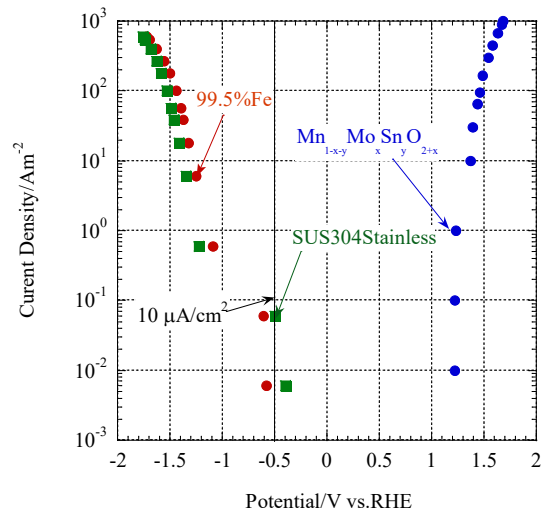


図7 鉄及びステンレスの分極曲線

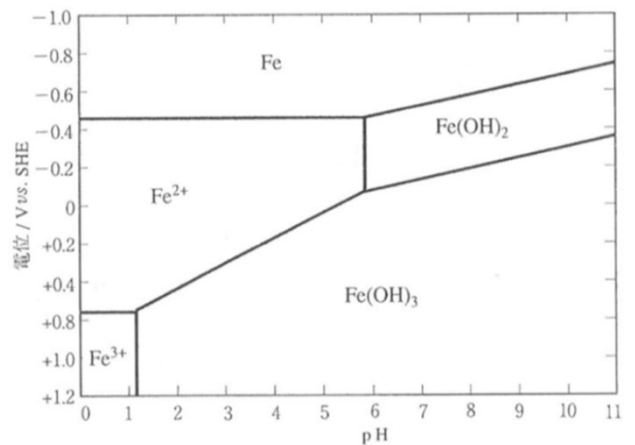


図8 水溶液中の鉄の電位-pH図

図9は、98°C、2.5 M NaCl 中において、ステンレスをカソード、 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物電極をアノードとして20 および 200  $\mu A/cm^2$  で電気防食したさいの重量変化を示している(表面形状は図10 参照)。なお、98°C、2.5 M NaCl 中に、ステンレスを浸漬したさいの重量変化を重ねて示している。20  $\mu A/cm^2$  で電気防食することにより、ステンレスの重量変化が見られないことが明らかである。200  $\mu A/cm^2$  では、徐々に重量が増大して400時間程度で0.05%の重量増加が見られる。これは、 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物電極から溶出したマンガン、モリブデンおよびスズがステンレス表面にカソード析出したためと考えられる。98°Cの 2.5 M NaCl 中では酸素発生効率、電流密度200  $\mu A/cm^2$  において220時間で90%程度に低下した。

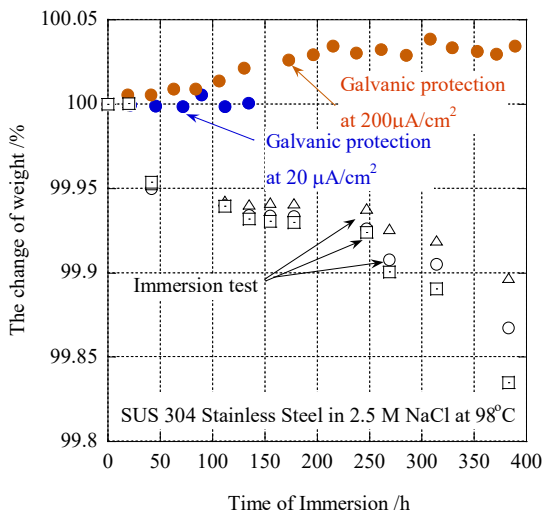


図9 ステンレスをカソード、酸素発生陽極をアノードとして電気防食したときの重量変化

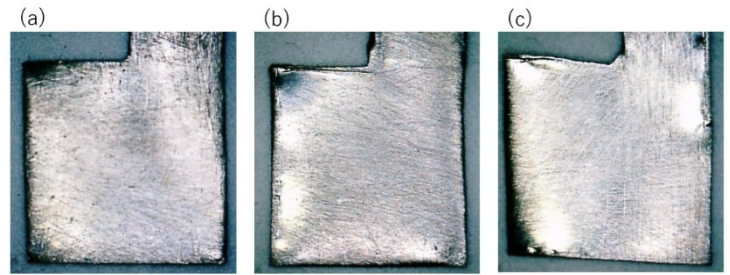


図10 (a)200, (b)20 及び(c) 2  $\mu A/cm^2$  のカソード電流密度で電気防食を施した際のステンレスの表面形状

#### 4. 総括および今後の課題

煎ごう窯に用いられるステンレスおよび鉄に海水電解用酸素発生陽極を用いたカソード電気防食を適用することにより、防食を施さないものに比べて格段に腐食を抑制することができることが明らかとなった。98°Cでの電気防食実験後の  $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物電極の酸素発生効率が低下したことから、高温腐食環境に耐える酸素発生陽極の創製が不可欠である。

#### 5. 参考文献

- 1) 橋本功二, 熊谷直和, 加藤善大, 泉屋宏一, Zairyo-to-Kankyo, 58, 250-259 (2009).
- 2) Z. Kato, Study on the Development of Oxygen Evolution Anodes for Seawater Electrolysis, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 72, 225-231 (2018)
- 3) Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production, Appl. Surf. Sci., 257, 8230-8236 (2011)

## Development of Electric Protection Method for Stainless Steel Boiling Pot using Oxygen Evolution Anode for Seawater Electrolysis

Zenta Kato

Tohoku Institute of Technology

### Summary

In the salt production, the process of boiling down seawater that has been concentrated to 5-6 times the concentration of normal seawater using an ion exchange membrane method is called decoction. Since this pot operates under conditions of high temperature and high concentration, Iron, Stainless-clad steel, and Titanium-clad steel have evolved to suppress corrosion. However, even these materials are subject to corrosion and require replacement after a certain period of use.

There are coating corrosion protection, cathodic protection, and corrosion protection with corrosion inhibitor. Among them, cathodic protection is a method of preventing corrosion by applying an electric current to metals in water or soil and manipulating the potential. Cathodic protection includes the sacrificial anode method, in which base metals are electrically contacted, and the external power source method, in which an external power source is used.

A platinum metal such as Pt, which is stable in anodic polarization, is usually used for the anode used in the external power supply method for cathodic protection. It is considered possible to suppress the corrosion of the materials used by applying this external power supply method for cathodic protection to the boiling pot. However, if ordinary Pt or the like is used, harmful chlorine will be generated.

So far, we have proposed the production of hydrogen by direct electrolysis of seawater, which is abundant on earth, and the production of methane by reacting it with carbon dioxide. In the seawater electrolysis, since the seawater contains chlorine ions  $\text{Cl}^-$ , the reaction  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  occurs when a normal electrode is used, generating highly toxic chlorine. Chlorine cannot be generated every time hydrogen is supplied. For this reason, we have been creating electrodes that generate only oxygen ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) instead of chlorine for many years.

In this study, after examining the corrosion state of Stainless steel and Iron when immersed in 0.5 M NaCl, we investigated the corrosion state of these materials after applying cathodic protection using an oxygen evolution anode. It found that corrosion of Iron and Stainless steel can be significantly suppressed compared to the one without corrosion protection.