化学プラントにおける適用事例

宮 澤 正 純*

* 三菱化学株式会社 設備技術部

Application of Corrosion Simulation Program in Chemical Plants

Masazumi Miyazawa*

* Engineering and Maintenance Coordination Department, Mitsubishi Chemical Corporation

The service environment of equipment such as combination of processes and materials and works are very complicated in chemical plants. The best material selection or solution of corrosion cause in the service environment is required large number of corrosion tests. for this reason the corrosion studies are required a lot of time and cost. Therefore, as for reduction of time, the electrochemical noise analysis (ENA) was introduced instead of standard mass loss method and as for cost reduction, numbers of measurement points were concentrated using a corrosion simulation program (CSP). As the results of the studies, the corrosion study period is reduced less than 10% of the conventional period and corrosion test cost is greatly reduced.

Key words : material selection, corrosion analysis, electrochemical noise analysis, corrosion simulation program

1. は じ め に

化学プラントは大量の危険物を有し、かつ高温高圧の使用環境にさらされているため、設備の故障が生産停止のみならず、重大事故に至る可能性を抱えている。そして設備の損傷事象のなかでも腐食事象は、設備そのものを劣化させて故障に至るため、装置産業をはじめとして設備管理を行う上で注意を要する事象である。このような腐食事象を事前に解析し、また発生した事象を的確に解析して再発防止を図ることは、設備の維持管理を行う上で必要なことである。

腐食事象を発生させる因子としては、物質面からは原料の多様性に加え化学反応による膨大な物質数、材料面から使用する物質数による材料そのものの多様性と加工などによる材料機能変化や応力条件の変化が組み合わされた材料数、さらに物質・材料への影響面からは設備構造による環境面への影響、使用環境から材料への影響、そして時間的要因による影響が複雑に構成されている。図1に、化学プラントにおける腐食因子がどのように絡み合っているかを表す模式図を示す。これらの事象を解析するためには視点を変えた多面から解析する必要がある。

一方、化学プラント業界は世界的経済のグローバル化により、生産設備の海外への展開が進み、その結果国内のプラントは長期使用が求められ、設備の老朽化が危惧されるようになった。また経済のグローバル化は、あらゆる項目のスピード化が求められ、とくに材料関係では選定、解析などのスピードが求められ、これらを評価する技術の裏付けとなる腐食管理技術が重要になって来た。

このように、化学プラントにおける環境面の多様性に

図1 化学プラントの腐食因子

よる設備管理の難しさに加え、各方面からのさらなる要求の高まりに対応するため、近年注目されている解析ツールであるシミュレーション技術を、化学プラントにいかに関適用しているかを紹介する。

2. 課題への取り組み

化学プラントにおける材料問題は大きく分けると、材料選定と故障解析となる。材料選定は、環境に対する耐食性だけでなく、設備のライフサイクルに基づいた経済の変動に対するコスト面の変動を考慮して対応する必要がある。一方故障解析は、設備損傷がプロセスによる環境や設備構造特性による変化、さらに材料加工による機能劣化や応力の変化などが組み合わさっており、これらの関係を解明することが重要である。

このような状態で、材料選定や故障解析の問題が生じると、社内に構築された材料データベースなどから該当資料を抽出するとともに、外部の資料調査を行う。収集した資料に対し不十分な場合は、腐食試験を実施し、検

* 〒100-8251 東京都千代田区丸の内1-1-1 (1-1, Marunouchi1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8251 Japan)

図2 材料問題の検討の流れ

図3 腐食シミュレーションと腐食測定技術の組み合わせによる腐食解析の考え方

討案を提出する。図2に、材料問題の検討の流れを示す。検討の流れに対してサポートするのが、材料の専門家の解析であり社内では重要なポジションを占めている。しかし弊社において材料の専門家の解析だけでは充分に対応できていなかった。

そこで材料の専門家の機能を高めるために、サポートするツール（システム）の導入が必要であるとの結論に達した。従来、腐食技術検討は経験に大きく依存していたが、これからは理論的要素も取り入れた技術ツール（システム）を活用し、基盤を高めることにした。以前から物性データの解析などで実績があり、弊社との関係があったアメリカのOLI社のCSP（Corrosion Simulation Program：腐食シミュレーションソフト）を1995年から導入した。

腐食シミュレーションソフトとしてのCSPは、対象環境が電解質であり、電気化学と熱力学を基礎に腐食を理論的に解析するソフトである。主な出力データとしては、腐食速度や再不動電などが挙げられる。腐食シミュレーションプログラムの導入にあたり、計算データの出力結果をどのように検証することが必要であるかと考えた。弊社では腐食測定技術として開発してきた電気化学ノイズ法（ENA：Electrochemical Noise Analysis）との組み合わせを進めることにした¹⁾。図3に、腐食シミュレーションと腐食測定技術の組み合わせによる腐食解析の考え方を示す。

腐食シミュレーションプログラムであるCSPの理論的検討から導き出される結果と、腐食測定法であるENAによる測定結果を相互評価することで、材料検討の精度向上と検討時間の短縮を図っていくことにした。

3. 適用事例

化学プラントにおける代表的な課題である材料選定や故障解析に腐食シミュレーションを適用した事例を紹介する。

3.1 材料選定

材料選定の設備は、有機溶媒系プラントのリボイラーである。図4に、設備フロー、リボイラーの概要、既存プロセスの使用条件および設備仕様

図4 設備フロー、リボイラーの概要、プロセスの使用条件および設備仕様

を示す。このプラントのプロセス改造が検討され、その試験結果からギ酸が生成されることが懸念された。研究部門は、プロセス条件（ギ酸の濃度や温度条件）により設備仕様の変更が予想されるため、プロセス製品コストの最適化から、図5に示すような濃度と温度に対応した材料マップの作成を要求してきた。ところがプロセス改造の環境は社内データや文献にもなく、マップ作成データは試験で求めることになった。そこでCSPを用い、代表的材料とプロセス環境から腐食速度を求めてマップデータの作成を行った。CSPの計算結果に対して、確

プロセス収率が高い

プロセスコストが下がる

蟻酸濃度、温度が高くなる

最適化は？

設備コストが上がる

高級材料の使用

図5 濃度と温度に対応した材料マップの作成

図6 SUS316、有機物+蟻酸294ppmにおけるENA測定の結果とCSPの計算結果

図7 材料選定の検討日数の比較

認のため、腐食試験で温度条件を変化させて検証してみた。図6は、材料がSUS316でプロセス環境が有機物+ギ酸294ppmにおける電気化学測定による測定結果とCSPの計算結果を示す。その結果、ほぼ測定結果とCSPの計算結果が一致していた。このことからCSPの計算結果の妥当性が評価できた。ただ条件が異なる場合には、検証が必要と考える。

このように膨大な試験件数を要する検討の場合、腐食シミュレーションを用いることで大幅な時間と試験の削減を図ることができた。手法としては腐食試験計画に対して腐食発生の可能性などをCSPで評価し、その一部をENAで検証することで、検討の範囲を絞ることができ、従来検証を必要とした腐食試験を削減することができる。1件あたりのCSPの検討時間はENAの検討時間に比べ、百分の一くらいのため、総検討件数は同じであったが、検討日数を大幅に削減できた。図7に、従来方法による検討、ENAのみの検討、ENAとCSPの組み合わせで検討した検討の結果を示す。

3.2 故障解析

故障解析の事例は、有機溶媒系のプラントでプロセスの重合を制御するために供給する薬品による設備損傷である。図8に、損傷したリボイラーのフローおよび損傷箇所と損傷状況を示す。リボイラーはポンプで強制循環する方式で、蒸気によってチューブ内を通過するプロセス液が加熱され蒸留塔に戻される。損傷はチューブ内部に発生し、特にリボイラーの下部から供給されたプロセス液がリターンして温度が上昇する上部の損傷が激しかった。

損傷の原因を検討するために、プロセス液の分析を行い、運転状況を調査した。その結果、プロセス液の反応過程において、過剰な反応を制御するため重合防止剤を投入されていることが判明した。さらに損傷箇所から温度が損傷に関与していることが想定され、試験により温度が上昇すると腐食が進むことが分かった。さらに重合防止剤の濃度がある濃度を超えると、腐食速度も増加することも分かった。しかし

このままでは腐食発生のメカニズムが解明できず、故障の再発が懸念されるため、腐食の根本原因の検討を腐食シミュレーションにより行った。重合防止剤の主体がCuであることから、Cuの変化をシミュレーションして見ることにした。その結果から、つぎに示す項目が想定された。

- ① 金属Cuの付着によるガルバニック腐食
- ② Cuイオン還元反応と錯体の生成をカソードとした活性溶解

仮説①について試験を実施した。図9にその結果を示す。この結果、Cuによるガルバニック腐食の可能性がないことが分かった。仮説②について、検討を行っている。Cu²⁺による損傷を検証するため、条件を検討して試験条件を検討中である。

このように設備の故障解析に腐食シミュレーションを用いて検討することは、従来にない観点で行うことが出来て非常に有効である。

4. おわりに

現在設備管理の大きな課題は、設備の余寿命予測である。従来の余寿命予測は、使用環境における設備の劣化を予測している。しかし設備の長期使用による状況を考

図8 リボイラー周りのフロー、プロセスの使用条件、設備仕様および損傷状況

図9 仮説①金属 Cu の付着によるガルバニック腐食の影響評価

えると、設備の構造的な局部において環境の変化が生じることが想定される。設備の余寿命を考えると、この変化した環境での余寿命予測を考える必要がある。シミュレーションソフトによる解析は、材料選定や腐食損傷の原因究明に有効であった。さらにシミュレーション結果と実験結果を相互に比較することで、効率的に検討を行うことができた。図10に、腐食シミュレーションと腐食モニタリングによる腐食管理の構想を示す。今後もシミュレーションソフトに限らず、新技術を積極的に導入

図10 腐食シミュレーションと腐食モニタリングによる腐食管理

し、トラブル解析・対応能力の向上を図っていきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) M. Miyazawa and H. Inoue, *Zairyo to Kankyo*, 53 [6] 317 (2004).

(2013年4月1日受理)

要 旨

化学プラントの環境は、プロセスや材料そして施工が組み合わさっており複雑である。このような環境での最適な材料選定や明快な腐食解析を行うには、従来多数の腐食試験を行う必要があった。このため、検討には膨大な検討時間と試験コストが必要となっていた。そこで、検討時間の削減のため、腐食試験を質量減少法から電気化学ノイズ法への変更を行った。さらに試験コストの削減のため、腐食シミュレーション技術を用いて対象範囲を絞った。その結果、従来の検討の時間を十分の一まで減らすことができ、試験コストも大幅に減らすことができた。

キーワード 化学プラント, 腐食, 電気化学ノイズ法, 腐食シミュレーション技術