

10

助成番号 0010

汎用ステンレス鋼で構成する製塩プラント機器へのカソード防食法の適用

助成研究者：篠原 正 (東京大学 工学系研究科)

製塩プラントの長期信頼性を確保するために、ラプラス方程式と分極曲線を考慮した液中電位分布計算プログラムを作成し、カソード防食適用の可能性を検討した。316鋼製の缶が、半径3m、長さ8mの円筒部と、上下に半径3m、高さ3mの円錐部とからなり、円筒部の中央と円筒部/円錐部-接合部に幅10cmの帯状アノードを円周状に設置すると、アノード直近の液中電位(設定電位)を0.5Vにすれば、金属の電極電位をすきま再不動態化電位より十分に卑な-0.4V vs.SCE以下とすることができる

(図1)。この場合、アノードに流れる電流密度は約 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、アノードの電極電位は1.15V(図2)であり、金属壁/アノード-間電圧は1.65Vとなる。円筒部に比べ円錐部の方がより防食効果が表れやすいので、防食設計では主に円筒部を考慮すれば良いことがわかった。また、導電率(図3)、脱気の影響を検討した結果、装置の停止時(室温、非脱気)がもっとも防食効果があらわれにくく(金属の電位が貴になる)、防食設計では主に装置の停止時を考慮すれば良いこともわかった。

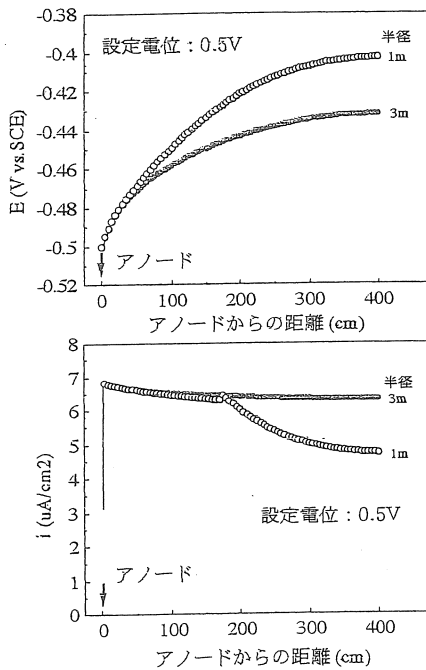


図1 円筒部での電極電位・電流分布

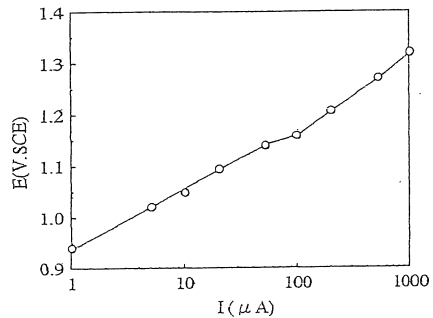


図2 25°C、25% NaCl水溶液中でのPtのアノード分極曲線

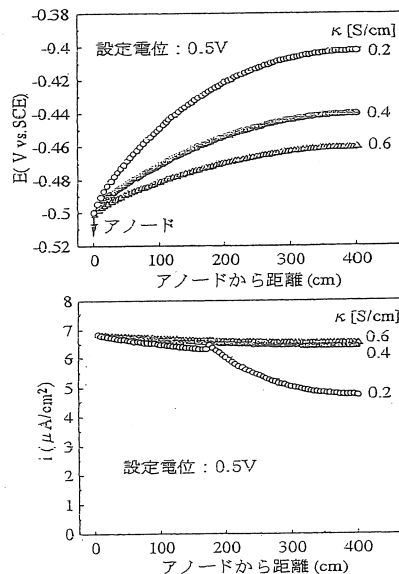


図3 電極電位・電流分布におよぼす導電率の影響



10

助成番号 0010

## 汎用ステンレス鋼で構成する製塩プラント機器へのカソード防食法の適用

助成研究者：篠原 正 (東京大学 工学系研究科)

## 研究目的

蒸発缶は直径5~6m・上下20mの円錐形で製塩プラント最大の機器である。低酸素分圧という条件に恵まれて316Lステンレス鋼の内張りによっておおむね良い実績をあげてきた。しかしながら、応力腐食割れ・すきま腐食の事例は少なからず残っているほか、近年周辺部へのチタンなど高級材の採用がこれの腐食性を高めることが報告されている。本研究の目的は、製塩プラントの中核機器の長期信頼性を確保するために、自他への悪影響をもたないカソード防食適用の可能性を検討することである。

## 研究方法

## 1. 水溶液中の電位・電流分布

計算簡略化のために、缶が円筒形、円錐形あるいはこれらを組み合わせたものとし、アノードを円周上に設置するとした。この場合水溶液中の電位・電流分布は回転対称系座標 $(r, z)$ でのラプラス方程式；

$$(\partial \phi / \partial r) + r(\partial^2 \phi / \partial r^2) + r(\partial^2 \phi / \partial z^2) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。本研究では、これを差分法により解くことにする。すなわち、缶全体を大きさ $(\Delta r \times \Delta z)$ のセルに分割し、その中心における電位をセルの代表値 $\phi(r, z)$ とする。このとき；

$$r = \Delta r \times u \quad (u=0: \text{軸})$$

$$z = \Delta z \times v \quad (v=0: \text{アノードを通り缶の軸と垂直な面})$$

とすれば式(1)は

$$A_1 \phi(u+1, v) + A_2 \phi(u-1, v) + A_3 \phi(u, v+1) + A_4 \phi(u, v-1) + A_4 \phi(u, v) = 0 \quad \dots\dots (2)$$

$$A_1 = (\Delta z / \Delta r)^2 \times [1 + 1/(2u)]$$

$$A_2 = (\Delta z / \Delta r)^2 \times [1 - 1/(2u)]$$

$$A_3 = 1$$

$$A_4 = -2 \times [1 + (\Delta z / \Delta r)^2]$$

となる。ここですべての $\phi(u, v)$ についての式(2)の連立方程式を解くことによって、水溶液中の電位分布を求めることができる。

## 2. 境界条件

## 2.1 アノードを通り缶の軸と垂直な面

アノードを通り缶の軸と垂直な面 $(v=0)$ に関して電位分布は対称であるとした。こ

の場合  $\phi(u, v+1)=\phi(u, v-1)$  として、式(2)は次式のようになる：

$$A_1 \phi(u+1, 0)+A_2 \phi(u-1, 0)+2A_3 \phi(u, 1)+A_4 \phi(u, 0)=0 \quad \dots (3)$$

また、缶を円筒形とした場合には、2つのアノードの中間で電位分布が対称であるとす。すなわち、2つのアノード間の距離を  $2L, L=\Delta Z \times N_z$  とすると、 $\phi(u, N_z+1)=\phi(u, N_z-1)$  として、式(2)は次式のようになる：

$$A_1 \phi(u+1, v)+A_2 \phi(u-1, v)+2A_3 \phi(u, N_z-1)+A_4 \phi(u, v)=0 \quad \dots (4)$$

## 2.2 軸上のセル

缶の軸( $r=0, u=0$ )に関して電位分布は対称であるから、 $\phi(u+1, v)=\phi(u-1, v)$  として、式(2)は次式のようになる：

$$2A_1 \phi(1, v)+A_3 \phi(0, v+1)+A_3 \phi(0, v-1)+A_4 \phi(0, v)=0 \quad \dots (5)$$

## 2.3 金属/水溶液界面

缶が円筒形であるとすると、金属/水溶液界面—座標( $R, z$ )—において以下の式が成り立つ：

$$I(R-\Delta r, z)+I(R, z+\Delta Z)+I(R, z-\Delta Z)=I(R, z) \quad \dots (6)$$

ここで、 $R=\Delta r N_r$  は缶の半径であり、 $I(R-\Delta r, z)$ 、 $I(R, z+\Delta Z)$  および  $I(R, z-\Delta Z)$  はそれぞれセル( $R-\Delta r, z$ )、( $R, z+\Delta Z$ ) および ( $R, z-\Delta Z$ ) からセル( $R, z$ ) へ流入する電流である。また、 $I(R, z)$  はセル( $R, z$ ) から金属へ流入する電流である。 $I(R, z)$  はいわゆる分極曲線によって

$$I(R, z)=2\pi R \Delta z f(\phi) \quad \dots (7)$$

として求められる。ここでの電極電位 ( $\phi$ ) は水溶液中に対する金属の電位であるから、

$$\phi = -\phi(R, z) \quad \dots (8-1)$$

$$I(R, z)=2\pi R \Delta z f[-\phi(R, z)] \quad \dots (8-2)$$

となる。一方、式(6)の左辺は、 $R=\Delta r N_r$  とするとオームの法則によって

$$I(R-\Delta r, z)=\{\kappa[\phi(N_r-1, v)-\phi(N_r, v)]/\Delta r\} \times 2\pi(N_r-1)\Delta r \Delta z$$

$$I(R, z+\Delta Z)=\{\kappa[\phi(N_r, v+1)-\phi(N_r, v)]/\Delta z\} \times 2\pi(N_r-1/2)\Delta r^2$$

$$I(R, z-\Delta Z)=\{\kappa[\phi(R, z-\Delta r)-\phi(R, z)]/\Delta z\} \times 2\pi(N_r-1/2)\Delta r^2$$

として与えられるので、結局、式(6)は以下のようになる：

$$\begin{aligned} \kappa P_1 \phi(N_r-1, v) + \kappa P_2 \phi(N_r, v+1) + \kappa P_2 \phi(N_r, v-1) - \kappa P_3 \phi(N_r, v) \\ = f[-\phi(N_r, v)] \quad \dots (9) \end{aligned}$$

$$P_1=(N_r-1)\Delta z$$

$$P_2=(N_r-1/2)\Delta r^2/\Delta z$$

$$P_3=-(N_r-1)\Delta z-2(N_r-1/2)\Delta r^2/\Delta z$$

## 2.4 実際の解法

式(2)～(5)および式(9)の連立方程式を『掃き出し法』によって解いた。金属/水溶液

界面のセルについては式(9)に示すように直接 $\phi(N_r, v)$ を求めることができない。そこで、予め $\phi(N_r, v)$ に適当な値に設定した後、

a) 『掃き出し法』で得られた $\phi(N_r, v)$ と $f[-\phi(N_r, v)]$ との関係から新しく $\phi(N_r, v)$ の推定値を計算する。

b)元の $\phi(N_r, v)$ と $\phi(N_r, v)$ の推定値の平均値を新たな $\phi(N_r, v)$ の値とする。

という操作を、すべての $\phi(N_r, v)$ について誤差1元の $\phi(N_r, v)$ と $\phi(N_r, v)$ の推定値の差-が1mV未満になるまでくり返した。

## 研究結果

### 1. 分極曲線と溶液の伝導度の測定

316鋼の旗型試片を25°Cの25% NaCl水溶液中に浸漬し、所定のカソード電流を流しては5分後の電位を測定する、という操作をくり返した。照合電極には飽和甘汞電極(SCE)を用いた。こうして得られた分極曲線をFig.1に示す。分極曲線は3つの電位域に分かれ、

$$E < -1.074V \text{ の場合 : } i = \text{Exp}(-11.75E - 23.83)$$

$$-1.074V < E < -0.428V \text{ の場合 : } i = \text{Exp}(-1.197E - 12.49)$$

$$-0.428V < E \text{ の場合 : } i = \text{Exp}(-12.79E - 17.41)$$

である。ここで上式中のEおよび右辺が式(8-1)および(8-2)における $\phi = \phi(N_r, v)$ および $f(\phi)$ に相当する。

25°Cの25% NaCl水溶液中を種々の温度に保持し、その導電率( $\kappa$ )を測定した。結果を、文献値1)と併せてFig.2に示す。測定値は文献値と良くあう。 $\kappa$ は温度の上昇と共に大きくなり、室温から100°Cで0.2~0.6S/cm程度である。

### 2. 電位・電流分布の解析

#### 2.1 円筒半径の影響

3.1の結果を基に、水溶液中および金属表面上の電位分布を計算した。計算は、缶を半径0.5~3mの円筒形とし、

$$\text{導電率 : } \kappa = 0.2S/cm$$

$$\text{アノード缶距離 : } 2L = 2m$$

$$\text{セルサイズ : } \Delta r = 10cm, \Delta z = 10cm$$

$$\text{セル数 : } N_r = 11, N_z = 6 \sim 31$$

の条件で行った。Fig.3は、計算結果をもとに金属壁直近のセルにおける液中電位を示したものである。半径が大きくなる程液中電位は上昇し、半径2および3mではほとんど差がない。半径1mの場合でも電位差は3mV以下であることから、以下では、計算時間の短縮のため、半径を1mとして計算を行った。

#### 2.2 アノード直近のセルでの設定電位の影響

缶を長さ8mの円筒とし、缶の中央と両端にアノードを設置したとする。対称性を考慮し、中央部のアノードから4mまでの範囲で電位分布を計算した。アノード直近のセルでの電位を0.4~1V vs.SCEに設定した。Fig.4は設定電位を0.5および1V vs.SCE

ととした場合の電位分布を鳥瞰図として示したものである。種々の設定電位における金属壁直近のセルでの電位分布をFig.5に示す。導電率が $\kappa=0.2\text{S/cm}$ と比較的大きいためか、アノード部からの電位降下は $200\text{mV}$ 以下と、さほど大きくはない。上述したように、Fig.5の液中電位の符号を逆にすることで金属の電極電位を求めることができる。こうして得られた金属表面での電位・電流分布をFig.6に示す。カソード防食時での上限電位を、すきま再不動態化電位より十分に卑な $-0.4\text{V vs.SCE}$ とすると、アノード直近の液中電位（設定電位）を $0.5\text{V}$ にすればよい。この場合の種々の断面での電位分布をFig.7に示す。半径方向の電位変化はアノード部だけに見られ、その他では非常に小さい。

缶の長さを $8\text{m}$ のままにし、半径を $3\text{m}$ として計算した金属表面での電位電流分布を、半径 $1\text{m}$ の場合と併せてFig.8に示す。半径 $3\text{m}$ の場合の最も貴な電位は $-0.44\text{V}$ で、半径 $1\text{m}$ の場合より $0.04\text{V}$ ほど卑になった。このことは、実際の大きさ（半径 $3\text{m}$ ）の場合の方が上述の結果（半径 $1\text{m}$ ）より、防食効果があることを示している。

缶の上下端が半径 $3\text{m}$ 、高さ $3\text{m}$ の円錐であるとして、設定電位 $0.5\text{V}$ の場合の電位分布を計算した。ここで、円錐は、高さ $\Delta z$ の円筒を積み上げたものとした。金属壁にそった電位・電流分布をFig.9に示す。最も貴な電位は $-0.46\text{V}$ で、円筒形の場合（半径 $1\text{m}$ ： $-0.40\text{V}$ 、半径 $3\text{m}$ ： $-0.44\text{V}$ ）より卑になった。このことは、円錐部の方がより防食効果があることを示し、防食設計では主に円筒部を考慮すれば良いことを示している。

### 2.3 脱気の影響

蒸発が行われている場合には、溶存酸素が脱気されていると考えられる。酸素分圧が大気中の $1/10$ になったとして脱気の影響を調べた。Fig.1中 $-1.074\text{V} < E < -0.428\text{V}$ の範囲が溶存酸素の拡散限界電流密度であるとし、ここでの電流密度をFig.1中の値の $1/10$ にした。こうして得られた、脱気条件下での電位電流分布を通常の場合と併せてFig.10に示す。最も貴な電位は $-0.49\text{V}$ で、非脱気の場合（ $-0.4\text{V}$ ）に比べかなり卑である。このことは、主に非脱気状態（装置の停止時）での防食を考慮すれば良いことを示している。

### 2.4 導電率の影響

蒸発が行われている場合には、液温が変化し、導電率（ $\kappa$ ）も変化すると考えられる。 $\kappa$ を $0.2\sim 0.6\text{S/cm}$ の範囲で変化させ、その影響を調べ、結果をFig.11に示す。 $\kappa$ が大きくなる程電位は卑になっている。Fig.2に示したように $\kappa$ は温度上昇に伴って大きくなるから、防食設計では主に室温の場合すなわち装置の停止時を考慮すれば良いことになる。

## 考察

### 1. 実際のカソード防食装置

本解析ではアノードの大きさを $\Delta z=5\text{cm}$ としているが、実際には対称性を考えて、幅 $2\Delta z=10\text{cm}$ の帯状アノードを円周状に設置することになる。アノード電流密度はカソード電流密度の和として与えられるから、Fig.8、9に示した円筒および円錐にお

いてはそれぞれ $515 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $554 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が必要となる。

アノード材としてPtを考える。Ptを $25^\circ\text{C}$ の25%NaCl水溶液中に浸漬し、アノード分極曲線を測定した結果をFig.12に示す。上述した $515 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $554 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる電極電位は1.15Vである。電極電位は直近の水溶液の電位に対する金属の電位であり、3.で述べたように、ここでの液中電位(設定電位)は0.5Vであるから、金属壁/アノード-間電圧は1.65Vとなる。また、アノードからはその半分の幅( $\Delta z=5\text{cm}$ )から $515 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ あるいは $554 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が流出することになるから、アノード片側から流出する電流は、4.9あるいは5.2Aであり、缶全体では $(4.8 \times 4 + 5.2 \times 2) = 30\text{A}$ である。この場合の消費電力は49.5W ( $=1.65[\text{V}] \times 30[\text{A}]$ )であり、こうした低電圧、大電流の電源は十分入手可能であると考えられる。

### 今後の課題

本研究のプログラムは式(2)~(5)および式(9)の連立方程式を『掃き出し法』によって解くのに大部分の時間を費やすし、例えば、Fig.9に示した半径3m、高さ4mの円筒内の電位分布(セル数約2500)については十数時間を要した。このため、缶の形状や大きさの検討は十分にできなかった。今後はより速い言語を用いたプログラムに改良し、形状や大きさを検討するだけでなく、分解能の向上—セルの小型化、セル数の増加—を図りたいと考えている。

また、本研究では実際の電位・電流分布の測定ができておらず、本計算の妥当性を検証するまで至らなかった。円筒、円錐あるいは両者を組み合わせた、実験室レベルでのモデル缶を作製し、缶/アノード-間に所定の電圧を与えつつ液中電位分布を実測し、本計算の妥当性を検証していく予定である。

### 文献

#### 1) 化学便覧

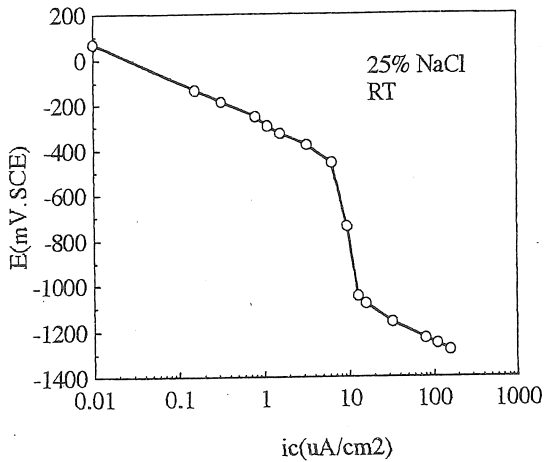


Fig.1 Polarization curve for type 316 steel in 25% NaCl solution at 25°C.

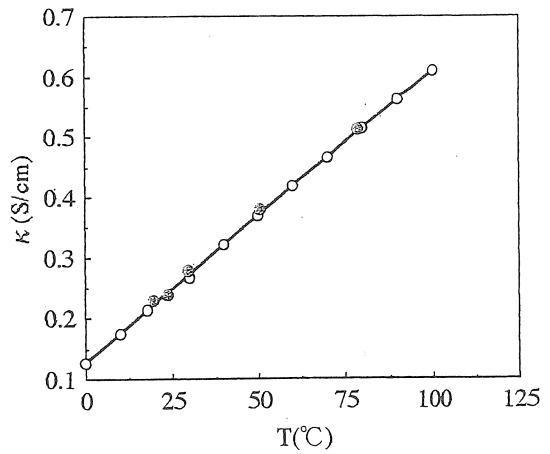


Fig.2 Effect of temperature on conductivity,  $\kappa$ .

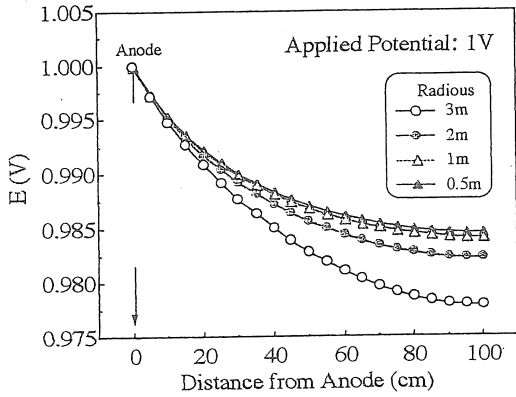


Fig.3 Effect of radius on potential distribution in the solution.

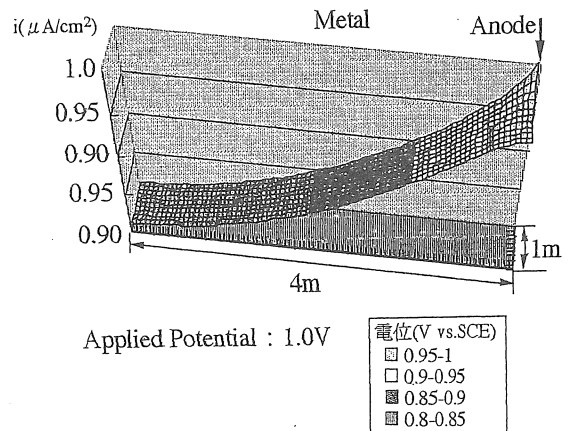
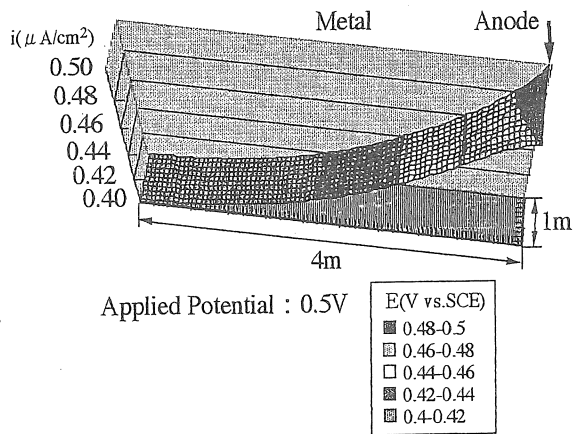


Fig.4 Examples of bird's-eye-view of distribution in the solution.



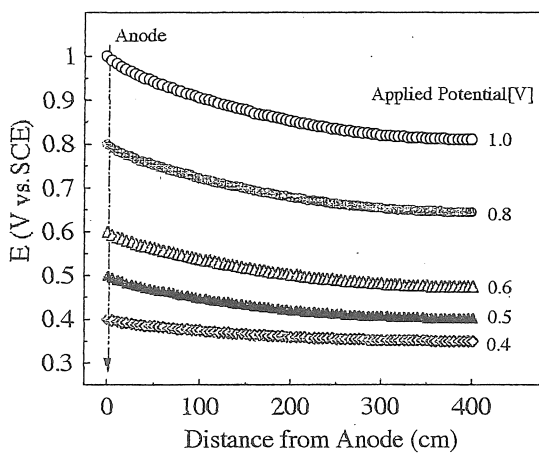


Fig.5 Potential distribution in the solution at various applied potential.

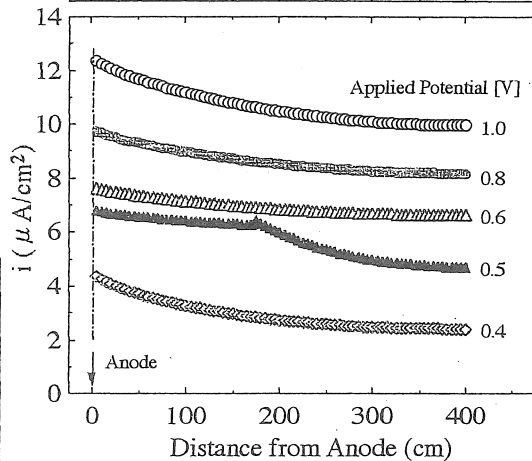
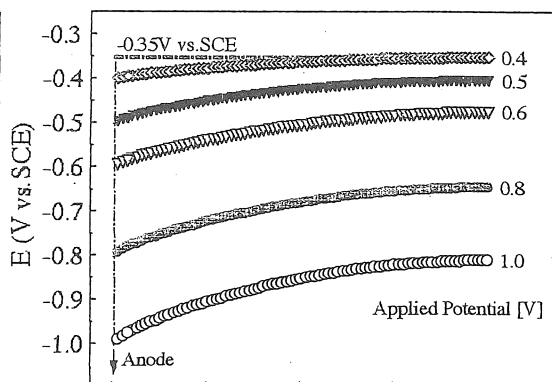


Fig.6 Effect of applied potential on distributions of electrode potential and current density.

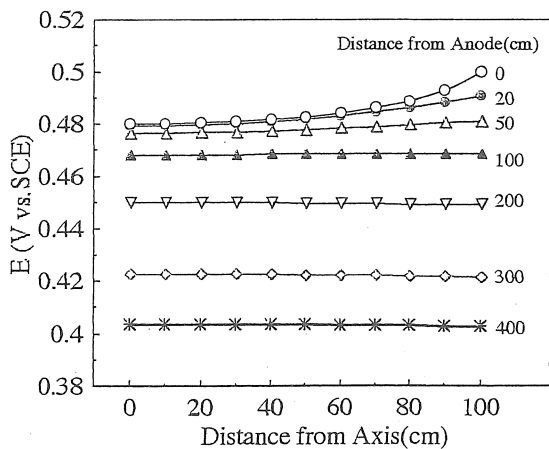
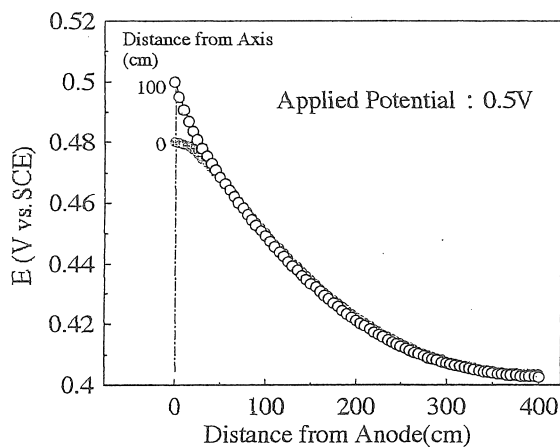


Fig.7 Potential distribution in the solution at the applied potential of 0.5V vs.SCE.

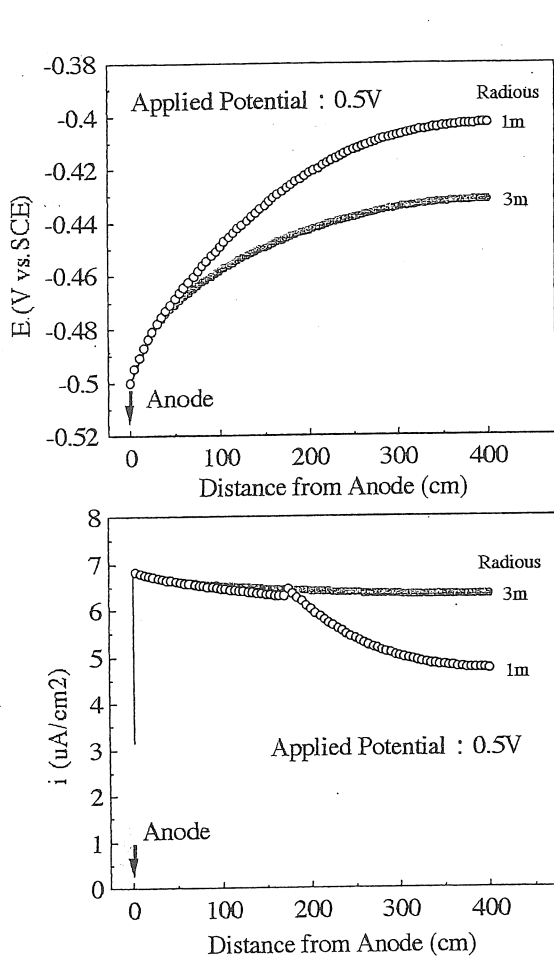


Fig.8 Distributions electrode Potential and current density for cylindrical part with radius of 1 and 3m.

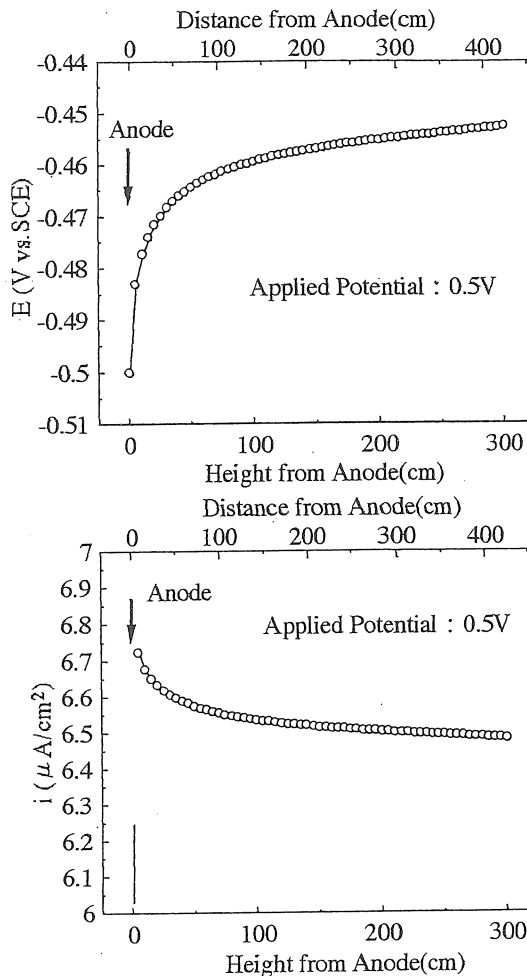


Fig.9 Distributions electrode Potential and current density for cone part.

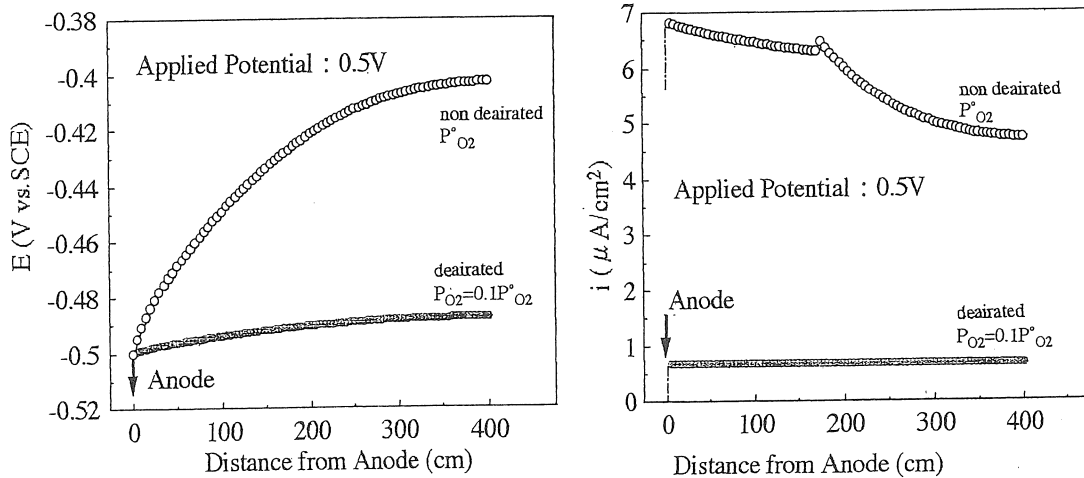


Fig.10 Effect of deairation on distributions of electrode potential and current density.

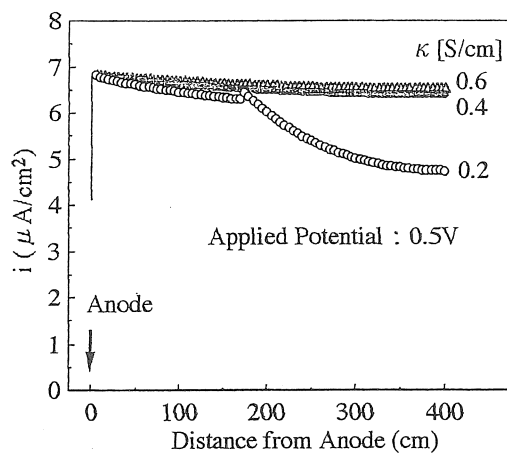
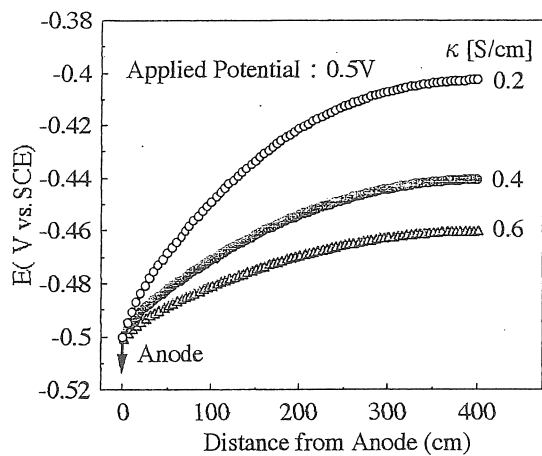


Fig.11 Effect of conductivity,  $\kappa$ , on distributions of electrode potential and current density.

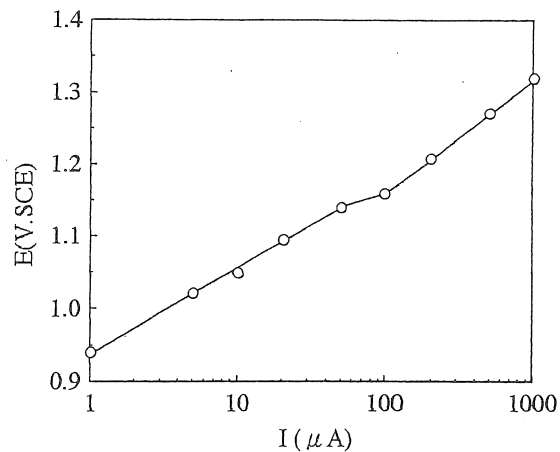


Fig.12 Anodic polarization curve for Pt in 25% NaCl solution at 25°C.

## Application of Cathodic Protection to the Salt Manufacture Plant Made of Stainless Steels

Tadashi SHINOHARA

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

### Summary

To ensure the long-term reliability of the salt manufacture plant, a calculation program to obtain the potential distribution in the solution inside the evaporator was developed and the possibility of cathodic protection of evaporator made of stainless steels was investigated. The program was made in consideration of Laplace equation and polarization curves. The evaporator was considered with two parts, which were the cylindrical part with the diameter of 3m and the height of 8m and the cone part with the diameter of 3m and the height of 3m. Based on the results of calculations, it was found that the electrode potential in the cone part was more less noble than that in the cylindrical part. This indicates that only the potential distribution in the cylindrical part must be considered in the design of cathodic protection. And it was also found that the electrode potential became more less noble with increasing conductivity and with decreasing oxygen pressure - under deairation condition-. These indicate that only the potential distribution in shutdown period, not working time, must be considered in the design of cathodic protection. For a evaporator made of type 316 steel with 10cm wide band-shape anodes at center, top and bottom of the cylinder, it was found that the electrode potential of this evaporator was estimated to be less than -0.4V vs.SCE, which was less noble enough than repassivation potential of the steel, when the potential of the solution close to the anode was kept at 0.5V vs.SCE. Under this condition, the potential difference between the evaporator, stainless steel, and the anode and current flowed from the anode were estimated to be 1.65V and about 10A.