ソーダ工業その他の製造装置の防食管理

The Corrosion Control of the Plants on the Soda and Its Applied Industry

栗 屋 裕* 梶 山 裕 久*
Hiroshi Awaya and Yoshihisa Kajiyama

1 緒 言

ベルギーのソルベールがアンモニア法ソーダ工業に着手した当時、巨大なプラントを建設するのに、鑄鉄以外に材料がなかったことは、ソルベールのために、ひいては近代の化学工業のために、きわめて幸いであった。期せずして、ソルベールは20年、30年のすぐれた耐用材料を手に入れたのである。そして、その成功は、多くの化学工業の発展につながっていった。

以来100年、アンモニア法ソーダ工業は、部分的には若干の改良がみられたが、塩化物溶液中で割れを生じない鑄鉄は、十分に腐食しろさえてやれば、これ以上の経済的な材料はないため、高さ20mにも及ぶ巨大な塔に至るまで、大半を鑄鉄に依存して、今日に至った。

こうして外観的には余り変化のみにえないアンモニア法ソーダ工業の材料に大きな問題を生じたのは、肥料用、工業用塩化アンモニウムの製造である。当社でも、昭和25年、肥料用塩化アンモニウムの製造によって、始めてこの激しい腐食問題に直面、18-8系ステンレス鋼を主とした防食研究に手がつけられるようになった。

また、当社では昭和27年、水銀法電解ソーダが発足し、生成する塩素を足がかりに石油化学に進出、パークロエチレン、四塩化炭素のような有機溶媒から、オキシクロリネーションによる塩化ビニルモノマーの合成と高温における塩素、塩化物系を取り扱うようになり、このような新技術、新プロセスの登場によって、今までにみられなかったところの新しい腐食形態がみられるよ

(1) ア法 (塩安ソーダ法) 工程図

(2) 水銀電解法工程図

図1 ソーダ製造装置のフローシート

* 徳山曹達 (株) 研究部 (山口県徳山市御影町)
Research Laboratory, Tokuyama Soda Co., Ltd. (Mikage-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi-ken, Japan)

表1 防食管理組織と業務関連

うになった。しかも、従来のアンモニア法ソーダ工業では、装置が腐食して使えなくなってから、補修してもすむ場所が少なくないのに対し、これらの新プロセスでは、アンモニア製造設備のように絶対事故を起こせない箇所も次第にふえてきた。

また、最近製品の純度がだんだんと高品位が要求されるようになると、装置材料の腐食による製品の汚染を避けるため、腐食しろさえとれば40年の使用も可能であった材料をやめて、腐食度のより小さい新材料を採用せざるを得なくなってきた。このように、新プロセスに限らず、従来の装置プロセスについての検討を怠ることができない。

このような情勢のもとに、ソーダ工業および関連工業において、いかに防食管理を行なっているか、当社を例に述べてみたい。

2 組織

防食の機構は、化学工業各社それぞれの実体に合せて作り、これを運営している。当社では表1のような体制をとっている。

防食グループの業務活動を大別すると、実験室的な基礎試験と現場試験と分けられるが、その対象は、1) 現在ある製造装置の防食対策、2) 新製品の研究開発のた

めの装置材料の選択である。当社では防食グループが技術室、研究部の両者の下におかれているのは、2)の目的に最も対処しやすい体制だからである。

防食対策の上で、その環境の把握、腐食生成物の組成分析、さらに使用した装置材料がこちらで指定した通りの材質になっているかなどが問題になることが多い。こうしたことから、一見まったく異質とみえる分析と防食とに組織上つながりをもたせた。

また、当社が化学薬品を製造販売していることから、自社工場の防食管理をするだけでなく、ユーザーのためにも、当社製品を使用する上でのアドバイスの役割をもっていることも、当社防食機構の一つの特徴である。

3 ソーダおよび関連工業

3.1 ア法ソーダおよびその誘導品

アンモニア法ソーダ製造のフローシートを図1(1)に示した¹⁾。

主な反応は次式のごとくである。

(1)で生じたNH₄Cl溶液の大半はNH₃を補給し、固

型塩を加えて冷やすことにより、塩が溶解し、 NH_4Cl が析出する。塩を加えた溶液は NH_4Cl を分離後、(1) の液に戻される。

NH_4Cl の一部は

ここに用いる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は

によって作られる。(3)の NH_3 は(1)に戻される。ソーダ灰 (Na_2CO_3) と塩安 (NH_4Cl) を併産するため、アンモニア法という代りに塩安法とも言っている。誘導品は(3)式で生じる塩化カルシウムのほか、ケイ酸ソーダ、無水ケイ酸、塩基性炭酸マグネシウム、そして自家消費のアンモニアが作られている。

アンモニア法ソーダ工業の大半は鑄鉄である^{2),3)}。配管類は遠心鑄造管を用いている。塩を飽和させたカン水にアンモニアを吸収させた安カン水以後の溶液系に使用する鑄鉄としては、Al 鑄鉄 (Al 3% 以上) がニレジスト、モネルよりも耐食的であるという提案がある⁴⁾。

この系では、鑄鉄は 0.2~0.5mm/yr 程度の腐食率で、製品の汚染を防ぐため、一部ステンレス鋼の装置が用いられている。これによって腐食率は 0.1mm/yr 以下に抑えられるが、塩化物溶液に特有の応力腐食割れ等の危険性が生じている。

塩安製造の系では、SUS 27 程度のステンレス鋼は著しく寿命が短く、SUS 32 に代えるだけで著しく寿命が延びることから、Mo の効果は著しいようである。しかし、実装置には、さらに高級なステンレス鋼が必要である。孔食、間隙腐食、応力腐食割れのおそれがある。

塩化カルシウムは(3)の液を濃縮して製造する。かつては鑄鉄釜で煮詰めていたが、蒸発缶を用いて、70% 以上に濃縮するようになり、材料問題が重要になってきた。

ケイ酸ソーダは、次式をオートクレープで行なう。

製品は $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の形である。

3.2 水銀法電解ソーダおよびその誘導品

水銀法電解は図1(2)のごとくである。

不溶性電極⁺、水銀⁻、塩水を電解して、塩酸とナトリウムアマルガムを作る。ナトリウムアマルガムは

水銀法のカセイソーダは、普通 48% の液体カセイとするが、電流密度を上げれば、70% 程度の濃度も可能である。しかし、この場合、解こうしたばかりの液は 140

(1) 全面腐食用 (2) 応力腐食割れ用 (3) 間隙腐食用

図2 実験室浸漬用試験片

℃ 程度になり、装置材料を侵すおそれを生じる。

塩素の誘導品としては、塩酸、さらし液、ホスゲン、次亜塩素酸ソーダの無機薬品のほかに、パークロロエチレン、クロロホルム、四塩化炭素の有機溶媒、関連会社で酸化プロピレン、二塩化エチレン、オキシクロリネーション法による塩化ビニルモノマー、ポリ塩化ビニルがあげられる。

二塩化エチレンは、エチレンの塩素化で、

パークロロエチレン、四塩化炭素などは、プロピレンの塩素化、または二塩化プロピレンの塩素化、脱塩酸で作られる。

塩化ビニルは、エチレンをオキシクロリネーションで二塩化エチレンにして

これを 450~550℃ で熱分解して作る。

このように、塩素化、脱塩酸、あるいは塩化物の熱分解等、装置材料にとって、かなり厳しい条件が課せられている。

4 防食活動

4.1 材料の選択

4.1.1 実験室試験

ソーダおよび関連工業の特徴は塩素を含んでいることにある。このため、腐食形態も全面腐食、孔食、間隙腐食、粒界割れ、粒内割れと種々多様である。

a) 浸漬試験

浸漬用試験片も、全面腐食のみでなく、各種の腐食形態用のものも用いている(図2)。

全面腐食用……………短冊形試片。孔食もこれで観察。

応力腐食割れ用…短冊形試片に約 10mmφ の孔をあけて、応力を与えた。

間隙腐食用……………短冊形試片の面にガラス板をあててテフロンの組で締めつけた。

新規材料の場合、メーカー自身もその特徴を良く知らないため、全面腐食で良結果を得たからといって採用して、失敗することがある。メーカーも経験の少ない新材料のとき、特に気を配る必要がある。

b) 応力腐食割れ試験

1: ダイアルゲージ, 2: ヒーター, 3: 試片, 4: マイクロスイッチ, 5: 荷重, 6: 腐食容器, 7: ウォーターシール

図3 応力腐食割れ試験装置

図4 応力腐食割れ用試片の形状と寸法

前節に述べたように、塩化カルシウムを煮詰める過程は、蒸発缶を用いている。177°C、72% CaCl_2 は非常に苛酷な条件である。このため、応力腐食割れに強い高ニッケルステンレスの 18Cr-22Ni オーステナイト鋼を用いたが、拡張部の応力腐食割れを防ぐことはできなかった。このため、応力腐食割れを特に重視し、図3のようなテコ式の応力腐食試験機を試作した⁹⁾。

試験片の形状は図4のごとくで、試料がチューブのときは輪切りにして、溶接部が横にくるようにして、押しつぶして扁平にし、板状の試料は(b)のように切り出した。

試験結果は、SUS 27 では 20 kg/mm^2 で 20 分もたずに破断するが、20Cr-30Ni-Mo-Cu では 40 kg/mm^2 以下の応力で実用上十分な耐性を示した(図5)。

蒸発缶においても、18Cr-20Ni から 20Cr-30Ni, 22Cr-40Ni とチューブは次第に高級化した。早い時は6日、長くても40日でチューブの割れによる運転停止を余儀なくされた。

塩化カルシウムの場合、ニッケルをふやしても、オーステナイト鋼であるかぎり、応力腐食割れの危険を全くなくすることができないため、オーステナイト鋼以外に材料を探すこととなった。

沸騰 60% CaCl_2 溶液, リング状試料

図5 塩化カルシウム溶液中のステンレス鋼の応力腐食割れ

c) モデル化実験

実装置の腐食テストをするに当たって、装置の中に試験片を入れたからといって、この試験片の腐食から、装置材料の腐食状態を把握できるとは限らない。熱交換器のように、装置は内と外とで温度が異なっているかも知れないし、腐食液の流速が器壁と試験片とで違うかも知れないからである。また試験片を実装置の中に入れることができない場所もある。

こうしたとき、実装置の特徴をつかんで、実験室試験に再現する工夫をモデル化実験と命名した。伝熱面とくに熱交換器の腐食に、これを利用している。

d) その他

電気化学試験は主として定電圧電解装置(ポテンシostat)により、電圧-電流密度曲線を求めるのは、常法の通りであるが、塩化物を含む系では、孔食のおそれが少なくないため、孔食電位を電気化学的に求めることに留意している。カセイソーダに対するステンレス鋼の電気化学的試験は崎山⁶⁻¹⁰⁾に詳しい。

4.1.2 実地試験

a) 事故調査とその対策

既設装置に事故を生じたとき、速やかに現地を調べ、雰囲気、腐食生成物、使用材料の分析、試料が切りだせるときは、その顕微鏡組織の観察、切りだせないときは、スンプによるレプリカ試料の作成をして、顕微鏡観察し、腐食形態の調査から、腐食原因を解明し、その対策をねる。

塩化アンモニウム関係では、18Cr-20Ni-Mo-Cu と指定して作らせたボルトが10日間程度で腐食したので、ボルトを分析したところ、SUS 27 だったという納入材料の誤りによる単純事故だったことがある。このため、SUS 27, 32, 18Cr-20Ni-Mo-Cu 等、いくつかの標準試料を用意し、ケイ光X線分析によって、直ちに使用試料の組成が求められるようにしている。

図6 スプール枠の実装置の中への取り付けの一例

また、当社では応力腐食割れが多いので、チューブの液洩れを例にとると、その割れが外側から入ったものか、それと内側からか、さらに粒内割れか、貫粒割れか等の判断が重要な手がかりになることが多い。

事故の解析結果は、その時の対策に役立たせるだけでなく、事故の分析結果のデータを集積し、再び同様の腐食事故を生じたときの速やかな処理、将来の装置改良、新装置設計等に役立たしめている。

b) 浸漬試験

現場での浸漬試験はスプールテストを主としている。全面腐食と孔食の測定は従来の円盤状の試験片を用いるが、ソーダおよび関連工業では、応力腐食割れと間隙腐食を無視できない。このため、応力腐食割れ用としては、板状の試片をU字型に折り曲げることにより応力を与え、間隙腐食用には2枚の同種試料はぴったり重ね合せて、スプール枠にとりつけている。

スプール枠を実装置に取りつけた状態の実例は、図6に示した。

表2 塩化カルシウム濃厚水溶液中の各種金属材料の腐食試験

CaCl₂ 72%, 177°C, 1ヵ月浸漬

材 料 名	侵 食 度 (mm/yr)	腐 食 形 態
20 Cr-30 Ni (Carpenter 20相当品)	0.15~0.20	全面孔食 応力腐食割れもあり
ニ ッ ケ ル	0.45~0.6	全面腐食
モ ネ ル	0.65~0.8	全面腐食
イ ン コ ネ ル	0.20~0.25	潰食、接触腐食
チ タ ン	1.72	指紋状の特殊な腐食
チ タ ン (パラジウム入り)	0	完全耐食
タ ン タ ル	0	完全耐食

現場試験の例として、塩化カルシウム濃厚溶液中での浸漬結果を、表2にかかげた。

20 Cr-30 Ni ステンレス鋼でも、応力腐食割れは防げないが、ニッケルは全面腐食のみである。しかし、ニッケルはステンレス鋼よりも侵食がひどく、製品の汚染から使用に耐えない。タンタルは完全耐食だが、経済的になりたない。当社ではニッケルより高級なある種の金属を用い、これまで1ヵ月連続運転もむずかしかった蒸発缶が、半年に1回の清掃で済むという長期間運転を可能にし、高級金属使用のメリットを得ることができた。

c) バイパスの設置

スプールテストは全工場について、系統的行なっている。しかし、実装置に試験片を入れる場合、休転になるまで、試験片を取りだせないことが多い。もし、試験片の中に腐食のはなはだしいものがあつたら、製品を汚染し、あるいはボロボロになった試験片のかげらによって、装置を損傷するといったトラブルを生じるおそれがある。

このため、当社では配管の腐食をテストする場合など、バイパスを作り、この中にスプール枠を設置している。これにより任意の時に試験片を取りだせること、万一試験片の腐食の激しいときは、そこのコックを締めるだけで、運転に支障を来さないようにできる利点がある。

ただし、このバイパスは工場建設時に設ける必要がある。いったん操業が始まると、途中でバイパスを設けることは困難である。ただし、バイパスと本管とで、流速が異なる点に考慮するべきである。

4.2 環境処理

腐食対策には、材料面から攻める場合と、環境面から攻める場合がある。環境面から行く場合には、運転条件の変更と、インヒビターの添加とがある。

運転条件は、そう任意に変えられるものではない。一方、作る製品が食品工業の原料に使われるものでは、食

図7 空気加熱器の低温腐食とその解決例(1)
空気加熱器の腐食発生状態

図8 空気加熱器の低温腐食とその解決例(2)
改造後のフローシート

品の汚染の懸念から、インヒビターの使用が制限される。

こうした制限の下に、もっとも大量にインヒビターを用いているのは、冷却水に使われるブラインである。これは密閉系を循環して使用している。

インヒビターの研究は、その防食効果のほかに、製品への汚染のおそれ、インヒビターを含む廃水の処理法まで、総合的に検討している。

当社における環境処理の例を次に示す。

アンモニア製造工程で、重油を分解して H_2 を作るが、この時発生する CO_2 ガスをカリ液(炭酸カリ)に吸収させ、 CO_2 と H_2 を分離する工程がある。

こうして生じた重炭酸カリ($KHCO_3$)溶液は $120 \sim 110^\circ C$ 程度で加熱し、上式の逆反応で CO_2 ガスを吐出させ、元のカリ液に戻して、炭酸ガス吸収塔へ帰す。この逆反応をさせる部分がリボイラである。

リボイラ内のチューブはU字型に曲げられ、重油分解ガスが $200^\circ C$ 以上の温度で入り、管内を通り、カリ液を $120^\circ C$ に加熱し、自らは $120^\circ C$ 程度に下って、缶外に出る。

このU字管には SUS 33 を用いたが、最初サポーターとの接触部に間隙腐食を起こし、次いで拡張部付近に割れを生じた。このリボイラの腐食のため、しばしば運転を中断し、アンモニア製造装置で一番のネックとなった。これは重油中にわずか含まれる塩素が、カリ液中に溶け込むのが原因である。

これは、リボイラに入るガスの温度(運転条件の変更)と、ある種のインヒビターの使用があいまって、さしも激しかった腐食から開放され、連続運転の記録を伸ばせるようになった。

4・3 化学工学的な設計

材料面から、あるいは単なる環境処理では解決できず、装置を改良しなくてはならない場合がある。

製品の乾燥のため、空気を高温に加熱していた空気加熱器の例をあげてみたい。

かつては石炭を燃焼させていた空気加熱器を、重油専焼に切りかえたとき、次のような事故を生じた。

この空気加熱器は、図7に示すように、重油の燃焼ガスが管内を通り、管の外側の空気を $400^\circ C$ に加熱し、自らは $210^\circ C$ となって系外に出るように設計された。硫酸の露点による腐食は、 $210^\circ C$ で排気するので、問題ないとしたのである。

実際には、1ヵ月程度の運転で、スラッグが管の出口を閉塞し、冷空気の入口付近の伝熱管は、典型的な硫酸露点による腐食を受けていた。

そこで、詳細な伝熱計算を行なってみると、冷空気入口付近の流速が大きいため、伝熱管の表面温度が $100^\circ C$ 以下になっていることが判明した。

この場合、鋼管を耐硫酸性のものに変えても、管の閉塞に対しては無力である。対策としては、硫酸の露点以上に温度を上げる環境処理よりほかはない。問題は排気の所で $210^\circ C$ と計画しあっても、 $40^\circ C$ の冷空気の入口での管内温度が露点以下に下がっていることで、冷空気はも

T : ターミナル取出口
 B : 埋設管相互のボンドおよび他社埋設管とのボンド (予備)
 G : グラウンディングセル挿入箇所

図9 地下埋設管

っと高い温度で入る必要がある。

ここに装置の改良が必要となった。計算の結果、第1に冷空気の入口での速度を落すため、加熱器への冷空気の入口を広げ、次いで、冷空気は冬でも 60°C 以下に下らないようにするため、図8に示すように、 400°C の加熱空気の1部を戻して、冷空気と合流させ、加熱器の入口で 65°C になるように改造した。この簡単な改造で、この腐食はびしゃりと治まった。

防食担当者は、とすると材料面、あるいはインヒビターに限定して、物を考えがちになりやすいが、このように装置を改造しなくては、解決できないことも多く、化学工学的な面からの検討にも十分気を配る必要がある。

4.4 地下埋設管の設計、工事、保守

当社では、ソーダ製造を主体とする徳山工場と、塩素を利用した一連の石油化学を主体とする東工場との間に約2kmの原料輸送用の地下埋設管を敷いている。

この系については、電気防食専門会社に依頼せず、当社独自で設計、工事を行なった。

全長2,425m (うち、海底パイプ255m) 図9に示すように、山陽本線および出光石油化学からのエチレン、プロピレン配管が平行して走り、これらの干渉のおそれがある。海底管の徳山工場側で塩銀電極による外部電源法

による電気防食を行ない、陸上部は管対地電位の不安定な部分にマグネシウム電極を取りつけたが、外部電源法の電気防食の影響が東工場の末端まで及んでいることが確認された。

輸送する流体のうち、危険物の配管は二重管とし、内管内を問題の流体が通るようにし、内管と外管の間は窒素ガスを通し、随時、この窒素ガスを採取して分析し、問題の成分の洩れがないことを確認している。

管対地電位の測定は春秋各1回定期的に行なうほか、年2回程度不定期に検査している。

4.5 防食技術者の育成

4.5.1 新プロセス、新工場への防食技術者の派遣

新プロセス、新工場を建設した場合、ベンチスケールやパイロットプラントではみられなかった思いがけない現象に見舞われることがある。

工場建設のさいには、それに先だって工事関係者と防食担当者が念入りに打合せをして、最適材料を選ぶ努力をしているが、スケールアップによって、多少環境条件が変わることから、万一腐食事故が起こったとしても、直ちにその状況に応じて、正しい措置がとれるようにするため、防食担当者も新工場について、その工程を熟知しておく必要がある。

当社では、新工場のできるとき、運転員教育を徹底的

に行なっているため、新工場が建設された後、運転が非常にスムーズに進められている。防食グループでは、この運転員教育に人を派遣し、新工場について予備知識を得、また操業後、直ちに現場でスプールテストができるように、試験する箇所、材料等の検討を行なっている。

4・5・2 一般従業員に対する腐食防食知識の啓蒙

広大な工場の防食管理を数人の防食グループの手で行なうことは不可能である。それぞれのプラントについては、それを扱っている人が、その条件、状態について一番詳しいはずである。すなわち、それぞれのプラントの防食を完全にするには、プラントをあずかる人自身、防食について知識をもたねばならない。全社一丸となつての協力態勢ができて、始めて腐食防食の効果の実をあげることができるのと立場をとって、一般従業員に対する防食知識の啓蒙に力を入れている。

5 結 言

当社の防食管理の実際をまとめてみると、

1) 長い間、鑄鉄に頼っていたア法ソーダ工業も、ソーダ灰の純度向上の必要から、一部ステンレス鋼を用いる等、大幅な装置改良の問題を生じ、全社にわたり、スプールテストを実施し、実地における腐食データを集積した。従来のスプールテストでは全面腐食しか分らないので、間隙腐食用、応力腐食割れ用のスプールテストを工夫した。

2) 腐食事故を調査し、速やかに対策をとると同時に、事故分析結果のデータを集積し、装置の改良、新装置設計に役立たしめた。

3) 実際の腐食を実験室的に再現するため、モデル化

実験、伝熱面の腐食試験等、特異な実験方法を考案した。

4) 特に高温、高濃度の塩化物の基礎実験を重点に実施し、新規の塩化物製品の工業化に役立たしめた。

5) 海底管、地下埋設管は、特に危険物が多いので、当社独自の電気防食設計を行なった。

6) 全社一丸となつて、装置の防食に当たれるよう、従業員に対し、腐食防食知識の啓蒙に当たっている。

以上の効果が十二分にあげられるよう、メーカーと接触して新規材料、新プラントの知識の吸収、現場あるいは研究開発グループとの交流等に日夜努力を払っている。

文 献

- 1) T. P. Hou: *Manufacture of Soda*, 2nd Ed., Reinhold. N. Y., (1942).
- 2) G. Heinemann: *Corrosion*, 4, 516 (1948).
- 3) 栗屋 裕, 吉松久三: 化学工場, 10, No. 7, 35 (1966).
- 4) 伊藤, 長野: 特許公告, 昭31-3113.
- 5) 栗屋 裕, 吉松久三: 化学工学徳山大会講演 (1965).
- 6) 崎山和孝, 藤本正美: 東曹研報, 7, No. 1, 7 (1963).
- 7) 崎山和孝, 藤本正美: 東曹研報, 7, No. 2, 42 (1963).
- 8) 崎山和孝, 藤本正美: 東曹研報, 8, No. 1, 3 (1964).
- 9) 崎山和孝, 藤本正美: 東曹研報, 8, No. 1, 6 (1964).
- 10) 崎山和孝, 藤本正美: 日本金属学会誌, 30, 617 (1966).