ナフサを原料とするガス製造装置の腐食問題*

(アンケート調査結果)

角 野 弥 彦**

**日本石油瓦斯株式会社

Corrosion of Naphtha Feed Gas Plant*

Yahiko Kadono**

**Nippon Petroleum Gas Co. Ltd.

1. ま え が き

ナフサなどを原料とする水蒸気改質装置はアンモニア、メタノール、都市ガスの製造装置として、また石油精製の脱硫用酸素製造装置として数多く使用されている。このプロセスは 1960 年頃、高度成長の時代の要請に応じた量産、高能率の装置として実用化され、現在もなお装置産業の主要部として操業が続けられている。

この装置は高温高圧のもとで炭化水素の水蒸気改質反応が行われるため、装置材料に対する要求も厳しく、材料上、腐食上の問題がしばしば提起されている。すなわち、改質炉反応管などの耐熱材料の損傷、脱炭酸系、熱回収系などの機器、配管の腐食の問題などである。

そこで、当分科会はこれらの装置のどの部分でどのような材料上、腐食上の問題があり、また操業各社はこれにいかに対処し、安全な操業を続けているかを全般的に検討するため、アンケートによる調査を行った。

この調査に当って、当分科会は昭和 50 年 4 月より会合を重ね、アンケート項目を検討し、同年 11 月にアンケート用紙を操業各社に発送して協力をお願いした。翌 51 年初頭、このうち約 40%、50 基（酸素製造装置 13 基、アンモニア製造装置 4 基、都市ガス製造装置 33 基）の装置についての回答を入手できた。

アンケートの内容は装置全体に関する広範囲なものであったが、本報告では材料上、腐食上の問題点に絞って

図 1 都市ガス製造装置プロセス (ICI 式)

* 第 1 専門委員会・第 2 分科会主査, 53 年春期学術講演大会で報告

** 〒105 東京都港区西新橋 1-3-12

図 2 アンモニア製造装置プロセス

まとめてみた。調査の対象とした装置は前述のごとく水蒸気改質によるアンモニア、都市ガス、水素などの製造装置であるが、各装置ともほぼ同様なプロセスを採用しているため代表例として都市ガス製造装置のフローシート例を図 1¹⁾に、アンモニア製造装置の例を図 2²⁾に示す。これらのフローシート例でわかるように、各装置は脱硫系、改質系、CO 変成系、脱炭酸系、メタネーション系の主工程とボイラ類、プロセス系熱回収部などより構成されており、本報告のまとめもこの区分に準じて行ってみた。

2. 脱硫系における問題点

ナフサを原料とするガス製造装置の脱硫系では原料中の硫黄分は最大でも 1000ppm、一般には 250~300ppm のものが多い。アンケート結果によると、硫黄分による腐食の問題はほとんど報告されていなかった。国内では各種水素化脱硫装置の経験が豊富であり、その知見が十分生かされていることもある。

脱硫系および改質系における材料上、腐食上の問題点の有無に関するアンケート結果を表 1 に示す。

脱硫系の場合、回答のあった 49 件のうち、“問題あり”とした回答は 6 件であり、その内容については表 2 に示す。すなわち、脱硫塔（本体、トレイプレート、いずれも炭素鋼）の全面腐食（0.3~0.5 mm/yr）が 3 件、加熱管の腐食が 2 件、熱交換器が 1 件である。いずれもナフサを原料とするガス製造装置に特有のものではなく、硫黄分を含む流体を取扱う装置にみられる腐食である。

表 1 脱硫系、および改質系における材料上、腐食上の問題点の有無

		件 数			合計
		問題あり	問題なし	回答なし	
脱 硫 系		6	43	1	50
改 質 系	反 応 管	23	19	8	50
	インレット配管	2	43	5	50
	アウトレット配管	5	40	5	50
	アウトレットヘッダー	9	34	7	50
	内 熱 式	0	17	33	50

表 2 脱硫系における問題点の内容（計 6 件）

機器または部品名		材 質	使用期間	内 容
脱 硫 塔	トレイプレート 内 壁	SS41	10年10ヶ月	全面腐食 (0.3~0.5mm/yr)
	塔頂鏡板	A-204 Gr. B	—	全面腐食
	内 壁	A-204 Gr. A	1年9ヶ月	全面腐食 (0.3mm/yr)
加 熱 炉	加 熱 管 (内面)	STBA・24	5.5年	腐食およびスケールによる閉塞
	加 熱 管 (外面)	STBA・25	5.5年	孔食状腐食 (0.2~0.3mm/yr)
熱交換器	管のバンド部	STB 35-S	1年8ヶ月	孔食状腐食 (0.6mm/yr)

3. 改質系における問題点

改質系では次式で示されるガス製造の主反応を行う工程が含まれる。

反応は大きな吸熱反応であることより、装置においては耐熱鋳鋼製の反応管にニッケル系触媒を充填し、管外から直火により加熱して反応を進める。従って反応管は装置中最も高温になり問題となる部分である。

3.1 反応管の材質と使用条件

アンケートの結果反応管の材質はすべてHK 40(0.4C-25 Cr-20 Ni)である。頂部フランジは SUS 321 が過半数を占めており、温度条件から、粒界腐食に対処するため安定化ステンレス鋼を使用していると考えるのが適当であろう。

底部フランジ付きの構造は少なく、ほとんどがホットボトム型である。この場合、都市ガス製造装置では HK 40 が圧倒的に多く、水素製造装置の場合、インコロイ 800 が多い。

反応管の運転条件のアンケートによると、800～930°C、11～34 Kg/cm²G の範囲で使用されている。回答のあった 42 件についてみると、温度は水素製造装置が最も高く、圧力はアンモニア製造装置が最も高い。しかしながら、都市ガス製造装置の場合、その運転の都合上、温度の変動が不可避であり、環境はむしろ、前 2 者に比べきびしいとみることでもある。

また回答のあった 32 件について、一年間の炉の平均稼働時間をみると、都市ガス製造装置が約 6,000 時間で、水素製造装置の約 7,900 時間に比べ短かい。

3.2 反応管の問題点

反応管における問題点の有無に関するアンケート結果は表 1 のごとくである。回答のあった 42 件のうち、23 件が“問題あり”とし、19 件が“問題なし”としている。このうち“問題あり”と回答したトラブルの内容を現象別に分類し、表 3 に示す。同一装置で何種類ものトラブルがあるため、総件数が回答数より多くなっている。

この表より反応管の炉内部の場合はバーナの調整不備、触媒充填の不均一などに起因したホットスポットが最も多く、炉内部の損傷の過半数を占めている。一方反応管の炉外部の場合は溶接部の応力腐食割れが過半数であり、ついで熱疲労が多い。通常反応管は高温乾性の雰囲気で使用されるため腐食は発生し難い。しかし炉外部にデッドスペースがあるとコンデンセートを生じ、応力腐食割れを発生する。中野⁷⁾は反応管の出口附近のデッドスペース部においてガス温度が露点以下となることを確認し、Cl⁻、K⁺を検出している。

反応管の熱疲労は運転開始、停止時の急激な加熱、冷

表 3 反応管における問題点の内容

(合計 62 件)

	損傷の種類 または原因	件数	主な場所	対 策
炉	ホット スポット	10	母材(外面)	管の交換 バーナー調整 触媒充填の調整
	クリープ	3	溶 接 部	管の交換
内	炭素堆積、浸炭	2	母材(内面)	管の交換
	ボイド、 溶接欠陥	4	溶 接 部	管の交換、 短管挿入
炉	応力腐食割 れ	11	溶 接 部	削除、スムーズ仕 上げ、および肉盛 補修、構造変更 (ホットボトム)
	熱 疲 勞	8	—	—
外	σ 相析出	2	—	—
炉 内 外	割 れ	16	母材、溶接部 (管内外面)	管の交換、 スムーズ仕上げ、 肉盛補修
そ の 他		6	母 材	管の交換

却、運転中の負荷変動、装入原料の不均一などにより熱応力を発生し、これの繰返しが原因とされている。

また炉内外の区別、原因が明示されておらず詳細については不明であるが、割れの発生の事例が 16 件と多い。以上の損傷の内容は従来の報告¹⁻⁸⁾とほぼ同じ傾向である。

さらに反応管に何らかの損傷が発生した事例について、その発生までの使用期間は運転開始後 2～3 年の例が最も多く、41 件の回答のうち 28 件が 1～4 年以内に生じている。

損傷対策として、溶接補修、短管挿入などをする場合の施工法についての調査結果では、4 件の回答があり、その内容は次のごとくである。

- i) 反応管底部をデッドレッグからホットボトムに変更した (1 件)。
- ii) 析出炭化物の再固溶化を目的に、溶体化処理をした (2 件)。
- iii) 厳重な管理のもとでグラインダーによる切削を行った (1 件)。

なお、これらの補修後に再度問題が発生した、との回答はなかったが、長時間使用した反応管の補修は二次炭化物、σ 相の析出してよる脆化が生じており、とくに慎重な配慮が要求されることは当然であろう⁹⁾。

3.3 反応管の非破壊検査法

反応管の非破壊検査法として、i) 定修時、および ii) 運転時があるが、これらに対するアンケート結果を表 4、表 5 に示す (回答数 42 件)。いずれも複数の検査項目を

採用しているため、表中の件数が回答数を上回っている。i) については、クリープ変形量と漏洩の調査が主体である。前者については外径、長さ、曲り測定により評価し、後者についてはカラーチェックと圧力テストにより確認している場合がほとんどである。ii) については温度測定があるが、光高温計を用い炉内中心部を測定している場合がほとんどである。

以上の非破壊検査法に対する信頼性、問題点についての調査結果では 22 件の回答があり、このうち最も多い

のは、クリープ破断寿命の評価方法に関するものである。寸法測定による評価に対し、11 件がその信頼性に乏しいため破壊検査に依存するとしている。寸法測定により傾向が把握できるとしたのは 1 件のみである。他は非破壊検査法全般に対する所見である。すなわち、これら非破壊検査は信頼性ありと回答したのが 7 件であるが、これも運転状況、過去の履歴をみて総合的に判断している。その他 3 件は非破壊検査全般に不安をもっているとの回答である。

3.4 反応管の破壊調査

過去に反応管を交換したか否かの調査結果では延べ 57 基の装置で交換の経験があり、その理由はほとんどが安全保守のための破壊調査を目的としたものである。これら破壊調査の結果のうち、マクロ的およびミクロ的観察の結果を表 6 に示す。これらの破壊調査により割れやボイドが発見されているようである。なお、二次炭化物、 σ 相の析出は使用条件から当然予想されるものであり異常な現象ではない。ボイドが発生していた、と回答のあった 17 件のうち使用期間の明示されていた 10 件についてみると、ほとんどが 35,000~45,000 時間でボイドの発生を認めている。

表 6 交換した管の調査結果

	現 象	件数
マクロ 観 察	割 れ	10
	スケール付着	13
ミクロ 観 察	ミクロ割れ	13
	ボイドの発生	17
	二次炭化物の析出	22
	σ 相の析出	20
	浸 炭	13
	酸 化	5
	脱 炭	1
	窒 化	1

表 4 定修時の検査項目 (計 42 基)

検査項目	測 定 方 法	件数
クリープ測定	外 径	38
	長 さ	31
	曲 が り	18
	外 周	2
浸 炭 測 定	膜 厚 計	0
	顕 微 鏡	4
	フェライトメーター	4
	渦流探傷	1
肉 厚 測 定	超 音 波	8
	放 射 線	7
漏 洩 の 調 査	カラーチェック	38
	放 射 線	3
	圧力テスト	36
そ の 他	硬さ測定	3
	顕 微 鏡	3
	管 内 鏡	4

表 5 運転時の検査項目 (計 42 基)

	検 査 方 法	件数
点検方法	光高温計	45
	赤外線温度計	6
	熱 電 対	1
	目 視	1
点検位置	炉内中心部	30
	上中下3点	2
	炉 全 域	6
	炉 壁	1
点検回数	1回/日	13
	1回/週	14
	1回/月	11
	不 定 期	4

一方、マクロ的、ミクロ的観察のほかに、常温の引張試験、高温の引張試験、クリープ破断試験などの機械試験も行われている。しかしながら、これらの強度は未使用材と同等で経年変化を示さないことがあったり、また図 3 に示されるクリープ破断強度のようにある程度の劣化が認められてもその結果を安全保守に結びつける定量的な基準がつかみ切れないなど、種々な問題点があるようである。このことは表 7 に示す反応管の交換時期の判断に対する調査結果にもうかがわれる。

反応管の非破壊および破壊調査についてはアンケートの結果や文献^{10,11,12)}が示すごとく積極的に行われてお

図 3 長時間使用した反応管 (HK 40) のラルソン・ミラー指数とクリープ破断応力の関係

表 7 反応管交換時期の判断 (回答数: 41 件)

	交換時期の目安	件数
1	定期的なクリープ破断試験により目安をつける	13
2	ボイドの発生が認められた時期	8
3	定期的な破壊試験結果とSDM時の検査結果をもとに目安をつける	3
4	カラーチェックにより割れが認められた時点	1
5	70,000時間を目安	1
6	各種機械試験を行なう予定だが現在なし	15

り、装置の安全確保の観点からも今後その技術開発が望まれる分野である。

3.5 インレット配管、アウトレット配管、アウトレットヘッダー

インレット配管、アウトレット配管およびアウトレットヘッダーの材料上の問題点の調査結果を表 8 に示す。これらの配管の問題点はほとんど熱応力に起因するようである。

4. ボイラ類の問題点

ボイラ類について腐食があるとする回答は水素製造装置に 4 基、都市ガス製造装置に 6 基のトラブルを経験しており、その内訳を表 9 に示す。全 16 件の事例の具体的内容は大部分が不詳であるが、プロセス系廃熱ボイラが 12 件と最も多い。水質に直接関係すると思われる例はアルカリ腐食による割れ(アルカリ脆化と考えられる)の 1 件、SUS 304 熱交換器チューブ水側の孔食 1 件、および給水ラインなどのエロージョンによる減肉の 3 件である。その他ボイラ構造あるいは製作上に起因する問題点であるが、シール溶接、あるいはストレンクス溶接部でのトラブルが 2 件報告されている。

ボイラの構成材料について、材質が明記されている回答より使用材質を列挙し表 10 に示す。プロセス系廃熱ボイラの伝熱管材料としては STB 42 (炭素鋼管) を用いる例から、STBA 24 (2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼管) を用いる

表 9 ボイラについての材料上の問題点

プロセス系 W.H.B. (ガス側) の問題点…… 8 件		
同 上 (水 側)	◇	…… 4 件
燃焼ガス系 W.H.B. (水 側)	◇	…… 1 件
そ の 他		…… 3 件 計 16 件
内 訳		
シール溶接・ストレンクス溶接部 3 件	管板の不良	1 件
	拡管の問題	1 件
	アルカリ腐食割れ	1 件
SUS304伝熱管外面	1 件	孔 食
配管・ポンプ	3 件	キャビテーション(エロージョン) 3 件

表 8 改質炉インレットおよびアウトレット配管における問題点の内容 (合計 17 件)

	損傷の種類	件数	材 質	主 な 場 所	原 因	対 策
インレット配管	粒界腐食	1	SUS 304	—	材料欠陥	—
	孔 食	1		—	—	—
	高温腐食	1		フランジ	焼付け防止材	耐熱用ペーストの採用
アウトレット配管	割 れ	4	インコロイ合金-800	ビッグテール, ボス, アウトレットヘッダー等の溶接部	熱 応 力	構造変更 (たとえばループ改良) 削除, 肉盛補修
	粒界酸化	1		—	—	取 替 え
アウトレットヘッダー	割 れ	9	インコロイ合金-800 (4) HK-40 (4) HK-30 (1)	ビッグテール, アウトレットヘッダーの溶接部, コレクターとボスの溶接部	熱応力+材質の靱性低下 溶接欠陥+熱応力 材質不良, 溶接欠陥	材質変更 (HK-40をインコロイ合金800に取替え)

表 10 ボイラ使用鋼材 (材質明記のものより)

	件数	材 質	使 用 条 件		使用状況	対策処置
			温 度 (℃)	圧 力 (kg/cm ²)		
プロセス系 W.H.B 伝熱管	8	STB 35	350	31.5	1件ストレン グスウェルドの アルカリ腐食 割れ	伝熱管取換, 全体焼鈍
	1	STB 42	730	0.1		
	1	STPG 38	135	30	(ボイラ給水 ライン) 減肉	脱気方法の改 良
	2	STBA 12	844	21.1		
	1	C- $\frac{1}{2}$ Mo	713	18		
	3	STPA22A	268	25		
	1	STBA 24	843	18.1		
	1	SUS 304	275	14	孔 食	SUS316L に 変更
	1	SB42	230	27.2		
	4	SB46BSR	252	25		
胴 板	3	◇	268	25		
		C-steel	229	27		
燃焼ガス系 W.H.B 伝熱管	7	STB 35				
	1	STB 42	730	0.1		
	1	STPT 38	229	27		
	1	STBA 24	343	28.1		
	1	SB46B	250	40		
胴 板	3	◇				
	4	◇ SR				
スチームスー パーヒータ 伝熱管	7	STB 35	482	36.8		
	7	STPT 38	◇	◇		
	7	STBA 24	◇	◇		
	1	◇	231/490 593/357	18.1 28.1		

例まで、種々である。ただし表中の使用温度は金属表面温度とプロセス流体温度とを混乱している点があり、設計ベースではヒートバランスを計算し金属表面温度、およびプロセス側の水素量を勘案して材質を決定している。この点については燃焼ガス系廃熱ボイラにおいても同様であり、伝熱管材料に 343℃ で STBA 24 を用いている所もあれば、730℃ で STB 42 を使用しているという一見矛盾した結果となっている。SUS 304 を用いている例においては、原因は明瞭ではないが水側より孔食を生じ、SUS 316L に変更しているとの回答がよせられている。

API の調査 ('68)⁴⁾ は水質管理とキャリオーバーによるトラブルの関係を述べており、水質が不良の場合は当然ボイラにおけるトラブルの原因となるが、同時に改質系の反応管材料、ヘッダー材料などのトラブルをひき起こす例が示されている。また高圧ユニットでは完全に demineralize した水質を用いる傾向にあるという。同じく API の調査 ('72)^{4b)} によると、高濃度固形分を含むスチームを用いた装置がキャリオーバーにより反応管の破損に至ったと報告している。本アンケートではキ

ャリオーバーによる改質系での問題は報告されていない。

流出カリによるトラブルとして前記 API の調査などでナフサ改質炉のステンレス鋼、あるいは高ニッケル合金の応力腐食割れの原因になる事が種々報告されている。本アンケートによるとカリによる腐食は2件の回答があるが、いずれも上記トラブル状況とは多少趣きが異なっていて炭素鋼系の全面腐食的な状況について報告されているのみである。

5. CO 変成系の問題点

CO 変成系での腐食例は表 11 に示すごとく3件のみ報告されているが、いずれも炭素鋼の炭酸による腐食である。いずれの場合も保温などの比較的簡単な変更により低温コンデンセートを生じない対策をとれば良いように見受けられる。

CO 変成系に用いられる材質を明示された例につき列举すると表 12 のごとくであり、高温変成塔では温度、圧力ともにあまり差がないにもかかわらず炭素鋼より A387B (1Cr-1/2Mo 鋼) まで使用されている。一方、

表 11 CO 変成系での腐食例

腐 食 位 置	材 質	使 用 条 件		使用期間	状 況	原因	対 策 処 置
		温度(℃)	圧力(kg/cm ²)				
配 管 (温水管)	炭 素 鋼	80	3～4	10年	孔 食	炭酸	熱温水温度の上昇 (CO ₂ 減少)
高温変成塔(ノズル, フランジ)	A-182 F-1	374	21.8	5年6月	フランジORJ溝 の腐食	炭酸	フランジ交換, 外面保温
低温変成塔 (ユーティリティ コネクション)	STPG38	217	18	3年4月	ノズル内面腐食	炭酸	ノズル交換, 外面保温

表 12 変成塔等での使用鋼材 (材質明記のものより)

	件数	材 質	使用条件		備 考
			温度 (℃)	圧 力 (kg/cm ²)	
高 温 変成塔	1	SB42	371	20.6	11年3ヶ月使用, 内面キャストブル 35ヶ月使用 4年2ヶ月 ♫
	1	♫	400～ 450	29	
	1	A204B	380	17.6	
	1	C-½Mo	360	18	
	7	A387B	432	24.8	
低 温 変成塔	1	SB 42	218	20.3	35ヶ月使用 4年2ヶ月 ♫
	1	SB 46	210	17.2	
	1	炭素鋼	220	18	
配 管	1	STPG38	218	20.3	4年2ヶ月使用 11年3ヶ月 ♫ 35ヶ月 ♫ 4年2ヶ月 ♫
	1	炭素鋼	223	18	
	1	STPA 12	427	20.4	
	1	♫	400～ 450	29	
	1	♫	435	17.5	
	7	♫ (S)	432	24.8	
	1	C-½Mo	368	18	

低温変成塔ではほぼすべて炭素鋼が用いられている。

6. プロセス系熱回収部の問題点

プロセス系熱回収部での腐食上の問題としては 45 件が回答されている。その内容の明記されている事例の内訳を表 13 に示したが、半数以上を熱交換器が占めている。内容的には SUS 304 系の応力腐食割れが 33 件と非常に多く、次いで炭素鋼を用いた場合の炭酸による局部腐食、あるいは全面腐食の 5 件となっており、その他 SUS 434 のトラブルが 2 件などとなっている。

すなわちこの熱回収部は CO 変成系と同様、炭酸による炭素鋼の腐食が生じる部分で、その激しさは 10 mm/yr にも達する事例が報告されている 事からも 推量できる。しかしこれをただちに SUS 304 系のオーステナイトステンレス鋼に代替すると今度は応力腐食割れの危険性が現われてくることを示している。この応力腐食割れは毎年補修する例や、1 週間でトラブルが発生した例がありきわめて苛酷な環境であることが知られる。したが

表 13 プロセス系熱回収部での材料上の問題点

熱交換器, ドラム 配管等の 溶接部, 冷間加工部	30件	SUS304系の応力腐食割れ	29件 *	SUS 405に変更	1件	
				SUS 329J1	3件	
				SUS 304L	7件	
				補 修	26件	
				不 明	2件	
		434 改良型の割れ	1件	補 修		
<hr/>						
熱交換器, ドラム 配管等の 自由面	6件	炭素鋼の炭酸腐食 (低合金鋼)	3件 *	SUS 405に変更	1件	
				SUS 304 (304L)	3件	
				その他	1件	
		〃 孔 食	2件	給水管理強化	1件	
				不 明	1件	
		SUS304系の応力腐食割れ	1件	SUS 434に変更		
<hr/>						
熱交換器管端シール溶接, ストレングス溶接部	6件	SUS 434の粒界腐食	3件	SUS 434に変更	1件	
				SUS 304L	1件	
				補 修	1件	
				材質不明高温酸化	1件	管束更新
				1/2Mo鋼の割れ	1件	管束更新 (同材質)

(*) 同時に数種の改良変更をしている例があるため件数は一致していない。

ってこれらのトラブルを避けるために SUS 405, 434 などのフェライト系,あるいは SUS 329J₁ のような二相系のステンレス鋼を使用することになる。一方その実用化に当っては加工上の制約もあり充分に効果が発揮されていない面も見られるが,材料開発の一例も報告されている¹⁴⁾。

なお 304 系ステンレス鋼の応力腐食割れの原因であるが,これが都市ガス製造装置に多発しているが,割れ発生条件に何らかの相関があるのかは不明である。ただし CO 変成が一段のみで圧力 30 kg/cm²G, 熱交換器の入口温度 200°C 位の場合に多いようである。このような入口温度が高い時に割れが生じやすいのであろうが,いくつかのアンケート回答中に述べられている高温炭酸水による割れか,あるいは一部のプラントで考慮されている K⁺ または Cl⁻ によるものかは現在のところ確定された割れ機構として把握されていない。

CO-CO₂-H₂O 環境において,炭素鋼は応力腐食割れを発生することを小若ら¹⁵⁾が報告している。この実験によれば高温下ではないが 9% Cr 以上の高クローム鋼,および 18 Cr-8 Ni オーステナイトステンレス鋼は割れを生じないとされている。しかし一方阿部ら¹⁶⁾の実験では同様な環境の高温条件において, 305 系ステンレス鋼に割れが再現することを確認している。

またアンケート中に K⁺ による割れと判断している回答があるが,これは触媒からの流出カリによるものと考えられる。

なお, SUS 304 の応力腐食割れ対策に 304L の代替材を回答している例があるが,熱影響による炭化物の析出を防止することが通常の Cl⁻ によって生じるような腐食割れの対策になるとは考え難い。

7. 脱炭酸系の問題点

脱炭酸系での腐食問題の内訳を分類したものを表 14 に示す。トラブルが生じる場所は比較的全体にわたって散在しているようである。

内容としては炭素鋼部分の炭酸腐食および孔食が 9 件,同じ炭素鋼でのエロージョンが 7 件,ポンプでのステンレス铸件のエロージョン (あるいはキャビテーション) が 4 件と多い。

脱炭酸液では炭素鋼,高張力鋼などに応力腐食割れを生じる事があり応力除去焼鈍を施工している装置が大部分である。再生塔,熱交換器などに応力除去焼鈍を施工してあるにもかかわらず応力腐食割れを生じている例が数件みられる。しかし正規の熱処理さえ行われていれば,たとえこれらの溶液が応力腐食割れをひき起こすものであるとしても割れることは無いと考えられる。これら脱炭酸溶液が応力腐食割れを生じる原因になりうるか

表 14 脱炭酸系における材料上の問題点

		内 訳	
吸収塔での問題点	6 件		
再生塔	4 件		
熱交換器	6 件		
配管	8 件		
ポンプ	4 件		
内 訳			
吸収塔, 再生塔, インターナル	10 件	炭素鋼, 低合金鋼の炭酸腐食	4 件
		孔食	2 件
		炭素鋼(隅肉)の応力腐食割れ	1 件
		ガスインレットノズルのリーク	1 件
		SUS 304 孔食	1 件
熱交ノズル・伝熱管	6 件	セラミックの粉化	1 件
		炭素鋼の孔食	1 件
		炭素鋼の孔食	1 件
		炭素鋼, 低合金鋼のエロージョン	2 件
		工作不良による炭素鋼の腐食	1 件
配管類	8 件	SUS 304 の孔食	1 件
		炭素鋼の孔食	2 件
		炭素鋼, 低合金鋼のエロージョン	5 件
		(材質不明) 応力腐食割れ	1 件
ポンプ	4 件	SCS 13or14 のエロージョン	4 件

どうかについては不明な点が多い¹⁷⁾。

炭素鋼はもとより SUS 304 においても腐食の原因として防食コーティングの不良,あるいは防食皮膜の不足を指摘している例が数件みられるが,熱炭酸カリ溶液に種々のインヒビターとしての作用をする物質を添加している溶液では,これらの物質濃度,および CO₂ 含有量を常時監視する必要がある。

またリボイラーにおいて,ウェアプレート(せき板)が不良なため,液レベルが保てなくなり管板面(S25C)が局部減肉している例があるように,リボイラーにおいては常に伝熱管管束全体が十分に液中に浸漬している必要があり,同時に加熱水蒸気温度のコントロールが重要なポイントである。なお吸収塔入口の炭酸腐食の場合,入口ガス温度が 100~138°C とやや高目の場合に多く発生している。

使用材質について明記されたものを表 15 にまとめた。吸収塔,再生塔いずれも SB 材が主であるが SUS 材の部分当て板を施すものが比較的多く,これは遊離炭酸による腐食を防止するためであろう。熱交換器の伝熱管材料としては炭素鋼 SUS 304 系などが使われている。

9. メタネーション系,その他の機器の問題点

メタネーション系においては腐食ありとする回答は無かった。装置材料の腐食とは特に関係はないが,この系ではニッケル,カルボニル反応があり,その毒性および触媒中のニッケルの消耗などの問題がある。CO が存

表 15 脱炭酸系使用鋼材（材質明記のものより）

	件数	材 質	使 用 条 件		使 用 状 況	対 策 処 置
			温 度 (℃)	圧 力 (kg/cm ²)		
吸 収 塔	2	SB42 1件	130	19.2		
	1	SB46	80	28		
	1	〃 (一部 ^{304L} Clad)	113/70	16.7		
	1	SM41B	100/90	15	防食皮膜の不良による孔食	肉盛補修, 熱処理
	1	SM50	138	28	炭酸による局部減肉	耐食材ライニング
	1	FTW60	100	30	〃 〃	SUS材 〃
再 生 塔	1	SB42	123	0.35	孔 食	SUS 29ライニング
	1	SB42+SS41	118/110	0.6		
	1	SB42 (一部 ^{304L} Clad)		1		
	1	SB42 (〃 ^{304L} Clad)	103	1.05	サポートリング溶接部の割れ	更 新
	1	〃	113/102	0.2		
インタナール	1	SUS304	110	0.1	防食皮膜の不良による孔食	防食剤投入取替
熱 交 換 器 胴 体 管 板 伝熱管	1	SS41				
	4	SB42				
	1	S25C	110	0.2	シェル側ウェア・プレート不良による局部減肉	SUS 304Lに変更 ウェアプレート更新
	1	S25C (SUS Clad)	110	0.4	防食皮膜の不良による孔食	防食材投入 SUS304Lに変更
	1	STB30	100/80	2/3		
	1	STPG38	冷却水3.5	2	冷却水による孔食	チューブ交換
	1	SUS304	110	0.4	防食皮膜の不良による孔食	防食剤投入 SUS304Lに変更
	1	SUS304L	113	0.35		
配 管	1				応力腐食割れ	
	1	SGP	110	1		
	1	〃	110	0.4	防食皮膜の不良による孔食	STPY41に変更
	1	STPG38	65	17.5	炭酸あるいはエロージョンによる局部減肉	
	1	〃	114	28	エロージョン	撤 去
	1	〃				
	3	炭 素 鋼	110	20	エロージョン	SUS材に変更
	1	〃	104	29	インヒビター濃度低下による穿孔	SUS304に変更 インヒビター濃度上昇
	1	SUS 304				
ポ ン プ	1	SCS 13	110	1.2/30	エロージョン	更新予定
	1	SCS 14	138	28	〃	更 新
	1	〃	114	28	〃	溶接肉盛
	1	〃	102	29	〃	SCS 24に変更
	1	SCS	75	40		

在し比較的低温（70～150℃）でこの反応が生じるとされているが、運転方法などで解決されているものと思われる。

その他の機器での腐食事例として2件の回答があったが、2件ともコンデンセートセパレータのトラブルである。1件はSB材が何らかの要因で炭酸腐食を生じたものとみられ SUS 304L の部分ライニングに変更している。他の1件はステンレス鋼ライニングがコンデンセートにより剝離、割れが生じたものであり施工方法などの良否による部分が多いと思われる。

10. あとがき

炭化水素の水蒸気改質装置の材料上、腐食上の問題についてアンケート調査から本報告をまとめることができた。概略ではあるが、この種の装置の全般的な問題点を掴まえることでいささかなりと関係者各位の御参考になれば幸である。

最後に、御多用中にもかかわらずアンケートに御協力いただいた操業各社、および直接回答に御記入いただいた御担当の方々に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 真下 進: 高圧ガス, **13**, No. 5, 41 (1976).
- 2) 岡 光: 高圧ガス, **13**, No. 6, 29 (1976).
- 3) 渡辺竹春, 佐藤綱一: 高圧ガス, **13**, No. 4, 31 (1976).
- 4) A. R. Ciuffreda, B. E. Hopkinson: "Survey of Corrosion Problems in Reformer Hydrogen Plants" 33rd Midyear Meeting of API, Division of Refining May 15, 1968.
- 5) L. A. Zeis, E. Heinz: *Chem. Eng. Progr.* 66 (1970).
- 6) A. R. Ciuffreda, B. N. Green: *Hydrocarbon Processing*, No. 5, 113 (1970).
- 7) 中野知敬: 化学装置, **14**, No. 12, 12 (1972).
- 8) E. L. Creamer: *Chem. Eng. Progr.*, **70**, No. 8 69 (1974).
- 9) C. H. Voelker, L. A. Zeis: *Hydrocarbon Processing*, No. 4, 121 (1972).
- 10) A. Fertillio, B. Princip: *Hydrocarbon Processing*, No. 9, 174 (1975).
- 11) 笠原晃明: 日本瓦斯協会誌, **29**, No. 8, 4 (1976).
- 12) 武川哲也, 石丸 裕: 「スチームリフォーミング用反応管材料の経年変化について」, 化学工学協会第42年講演要旨集, 1977年4月。
- 13) A. R. Ciuffreda, B. N. Green: "Survey of Materials and Corrosion Experience in Hydrogen Plants" 37th Midyear Meeting of API, Division of Refining, May. 10, 1972.
- 14) 沢田忠雄, 鈴木輝夫, 横尾幸雄: 「スチームリフォーミングプラント熱回収系の材料について」, 腐食防食協会 '75 春期大会講演要旨集 p. 168.
- 15) 小若正倫, 永田三郎: 防食技術, **21**, No. 4, 165 (1972).
- 16) 阿部信彦, 佐藤健二, 賀川直彦: 圧力技術, **15**, No. 5, 46 (1977).
- 17) 内藤勝之, 橋本哲之祐, 木原建彦: 石油学会誌, **14**, No. 9, 672 (1971).

委 員

内藤勝之, 河合卓雄, 木原建彦, 藤咲 衛, 沢田忠雄
 細川展男, 河西孝昭, 高田耕一郎, 杉谷恒雄, 岡 光,
 秋山哲郎, 鴻巣 斌, 真下 進, 角野弥彦主査。