機 器

◆◆◆ シンポジウム ◆◆◆

最近の石油・石油化学工業界での設備投資は目ざましいものがあり、新しい設備の計画・建設に暇がない状態である。石油学会誌に設備関係の記事を掲載して欲しいという要望が多かったので、ここに機器特集号を送る。石油学会の第7部会ではすでに石油・石油化学工業に必要な機器・材料等の規格化を計画し着々と成果をあげている。また機器の防食についても広範な調査を行なっている。

たまたまこの第7部会の活動の報告と設備管理を主題とした「石油・石油化学工業の装置・機器に関する講演と討論会」が、昨年12月5日、6日の両日にわたって開催され、この方面の有望な話題を多く含んでいるので、この内容を主として編集を行なった。

(有 吉 強・小林 俊 治)

論 文

常圧蒸留装置用金属材料の腐食に関する研究*

佐 藤 史 郎**

Study on Corrosion of Metals and Alloys for Atmospheric Distillation Plant*

by Shiro Sato**

Summary : Experiments were made on corrosion of metals and alloys by atmospheric distillation of crude oil by using a distillation apparatus of glass which consisted of boiling flask, 1st condenser (110°C), and 2nd condenser (room temperature).

The metals and alloys used for tests in these experiments were as follows; deoxidized copper, Albrac (special aluminum brass, modified with silicon), 70-30 cupro-nickel alloy, admiralty brass, naval brass, aluminum, 3S, 52S, titanium, Ti-2% Al-2% Mn alloy, low carbon steel, 18% Cr stainless steel, and 18-8 stainless steel.

Wafra crude (S=3.24%) and Seria crude (S=0.05%) were used.

Distillation was performed at 250 or 350°C by injecting steam or dil. aqueous ammonia to neutralize the acidity of the distillate.

Each test piece of metals and alloys was exposed to boiling zone (bottom of flask), vapour zone (neck of flask, inlet and outlet of 1st condenser), and condensing zone (inlet and outlet of 2nd condenser) for 100 hours.

Following results were obtained;

- 1) Wafra crude was far more corrosive than Seria crude when distilled at 350°C.
- 2) When distilling temperature was increased from 250°C to 350°C, the corrosive action of Wafra crude was remarkably increased, which was presumed to be the formation of corrosive substances such as H_2S and HCl ; however, the action of Seria crude was not so much as that of Wafra crude.
- 3) Titanium and its alloys were perfectly resistant to corrosion in every exposure of these tests.
- 4) Each corrosion of metals and alloys was most severe in condensing zone (2nd condenser) where corrosion on the whole surface was seen in boiling and vapour zone, except deoxidized copper and 70-30 cupro-nickel alloy.
- 5) In condensing zone, pittings were seen on aluminum, aluminum alloys, and stainless steel, while corrosion on the whole surface was on copper and carbon steel. However, copper-zinc base alloys as Admiralty brass were fairly resistant to corrosion.
- 6) Injection of aqueous ammonia to the crude at distillation was effective for the inhibition of corrosion of metals and alloys, except copper and its alloys.

I. 緒 言

石油工業装置用材料の腐食に関する研究は、実地試験を主体としてかなり多く行なわれており、多数の有用なデータ^{1)~4)}が提供されているが、基礎的な研究は少なく、実験室的研究と

しては長谷川、笹口⁵⁾によるもの以外はあまり例をみない。

また研究の対象とした金属材料は大部分が鉄系統の材料であって、非鉄金属材料に関する研究はきわめて少ない。

このたび、筆者は長谷川⁵⁾による実験装置を参考にして、常圧蒸留装置を模したガラス製の蒸留装置を製作し、イオウの多いワフラ産原油とイオウの少ないセリア産原油を用いて、2, 3条件を変えて蒸留を行ない、銅および銅合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金、チタンおよびチタン合金、軟鋼

* 昭和 35 年 11 月 21 日受理

** 住友軽金属工業株式会社 研究部

Research Section of Sumitomo Light Metal Ind., Ltd.

およびステンレス鋼、等について腐食試験を行なった。そして、蒸留時における原油加熱温度と腐食の関係、原油の種類と腐食の関係、各蒸留過程における石油類の腐食特性等を各種の金属材料について明らかにした。

II. 実験方法

1. 試料

試料として下記の金属および合金を用いた。

銅および銅合金として、リン脱酸銅、アルブラック、30% キュプロニッケル、アドミラルティー黄銅、ネーバル黄銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金として、JIS アルミニウム 3 種 (99.2% アルミニウム、以下アルミニウムと略す)、JIS 耐食性アルミニウム合金 3 種 (3S)、JIS 耐食性アルミニウム合金 1 種 (52S)。

チタンおよびチタン合金として、純チタン (ST-40)、チタン (ST-60)、チタン合金 (Ti-2%Al-2%Mn 合金、ST-A 90)。

鋼として、軟鋼、18Cr ステンレス鋼、18-8 ステンレス鋼。

これらの金属および合金の化学成分を第 1 表に示す。これらの金属および合金はいずれも冷間圧延により 0.50 mm の板と

第 1 図 試験片の形状

第 1 表 試料の化学成分

銅 お よ び 銅 合 金											
	元 素	Cu	P	Al	Si	As	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
	合 金										
1	リ ン 脱 酸 銅	99.94	0.011	—	—	—	0.01	Tr.	—	—	—
2	ア ル プ ラ ッ ク	78.34	—	2.02	0.22	0.06	0.02	Tr.	—	—	R
3	30% キ ュ プ ロ ニ ッ ケ ル	67.65	—	—	0.01	—	0.71	Tr.	0.52	30.09	0.71
4	ア ド ミ ラ ル テ ィ ー 黄 銅	70.72	—	—	—	—	0.002	Tr.	Sn=1.09	—	R
5	ネ ー バ ル 黄 銅	61.35	—	—	—	—	0.002	Tr.	Sn=1.09	—	R
アルミニウムおよびアルミニウム合金											
	元 素	Al	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr		
	合 金										
6	純 アル ミ ニ ウ ム (A 30)	R	0.06	0.39	0.22	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
7	耐 食 性 アル ミ ニ ウ ム 合 金 3 種 (3S)	R	0.03	0.54	0.09	Tr.	1.18	0.02	Tr.	Tr.	Tr.
8	耐 食 性 アル ミ ニ ウ ム 合 金 1 種 (52S)	R	0.01	0.23	0.06	2.49	Tr.	0.03	Tr.	Tr.	0.25
チ タ ン お よ び チ タ ン 合 金											
	元 素	Ti	N	O	C	H	Fe	Si	Al	Mn	
	合 金										
9	純 チ タ ン (ST 40)	R	0.008	0.04	0.010	0.006	0.04	0.02	—	—	—
10	チ タ ン (ST 60)	R	0.034	0.11	0.015	0.008	0.06	0.02	—	—	—
11	チ タ ン 合 金 (ST-A 90)	R	0.010	—	0.015	0.010	0.05	0.01	2.04	2.11	—
鋼 お よ び ス テ ン レ ス 鋼											
	元 素	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni		
	合 金										
12	軟 鋼	R	0.06	0.04	0.29	0.014	0.012	—	—	—	—
13	18Cr ス テ ン レ ス 鋼	R	0.02	—	—	—	—	18.09	—	—	—
14	18-8 ス テ ン レ ス 鋼	R	0.04	—	—	—	—	18.09	—	7.96	—

し、第 1 図の形状に成形し焼鈍後試験片とした。

2. 原油

丸善石油 (株) の好意により Wafra 産原油 (以下 W 原油と略す) と Seria 産原油 (以下 S 原油と略す) の提供を受けた。W 原油はイオウおよび塩分の含有量がきわめて多い原油の代表的なものであり、S 原油はイオウおよび塩分の含有量がきわめて少ない原油の代表的なものである。W, S 両原油について、そのイオウをボンベ法により分析したところ、それぞれ 3.24% および 0.05% であった。

3. 実験装置

第 2 図に示すようなガラス製の装置を作成した。この装置は次の各部により構成されている。

- (1) 原油および水注入装置；フラスコ首部よりも高いところに設置したピンの中の原油および水または希アンモニア水を別々にサイホンで原油加熱フラスコ内に連続的に滴下させるためのものである。滴下量はコックにより調節した。
- (2) 原油加熱フラスコ；フラスコ内に装入 (実験 1, 2) または滴下 (実験 3, 4) された原油を所定温度まで加熱して油の蒸気を発生し、コンデンサーへ送り込むためのものである。フラスコ底部、首部および枝部は所定の温度に保持されるようになっている。
- (3) 第 1 コンデンサー；原油加熱フラスコから送られてきた蒸気を一定温度 (110°C) まで冷却し、一部を凝縮させた後、残りの蒸気を第 2 コンデンサーに送り込むためのものである。常圧蒸留塔から蒸留された蒸気と原油の熱交換器に相当する部分である。
- (4) 第 2 コンデンサー；第 1 コンデンサーより送り込まれた蒸気を冷却水によって冷却し大部分を凝縮させるためのもの

第2図 実験装置の略図

のである。常圧蒸留装置におけるコンデンサーに相当する部分である。

4. 試験片の挿入

試験片はフラスコの底部(原油の中)、フラスコの首部、第1コンデンサー入口部および出口部、第2コンデンサー入口部および出口部の計6カ所にそれぞれ挿入した。実験1および2において、フラスコ中および首部には脱酸銅、アルミニウム、純チタン、軟鋼の4種のみを挿入し、両コンデンサーの入口および出口部には前記各試験片のうち、アドミラルティー黄銅とネーバル黄銅を除く12種類の試験片を各1枚1組にして、それぞれ各部に挿入した。実験3および4においては、前記各試験片のうちチタン(ST-60)とチタン合金(Ti-2%Al-2%Mn)を除く12種類の各試験片を各1枚1組にして、各部に挿入した。

5. 実験条件

W, S両原油を用いて第2表に示した4条件で腐食試験を行った。これらを実験1~4とする。

実験1, 2では、まず試験片を挿入しフラスコに原油約2.7 lを入れ、水またはアンモニア水を滴下しながら8 hr 連続し

て蒸留を行ない、8 hr 蒸留後フラスコを冷却して残っている油をくみ出し、同様の操作を繰り返して、延べ100 hr になるまで蒸留を行なった。

実験3, 4では、まず試験片を挿入せずにフラスコ内に原油2.7 lを入れ、350°C に加熱し、水またはアンモニア水を滴下しつつ8 hr 蒸留を行なった。次いで試験片を挿入し、ノズルから原油と水またはアンモニア水を同時に、滴下しつつ蒸留を行ない、延べ100 hr になるまで蒸留を行なった。なお、フラスコ内に残留している油は常に1 l 前後に調節しておいた。

III. 実験結果

腐食試験が終了後、各試験片を取り出し、次の各項目について調査した。なお、チタンおよびチタン合金はいずれも全く腐食を受けていなかったため、その状況は省略する。

- (1) 腐食侵度の算出: 100 hr の重量変化の測定値から mm/yr に換算する。
- (2) 引張試験: 腐食試験前後の試験片の引張強さと伸びを比較して腐食の影響をみる。
- (3) 断面のマイクロ調査: 長手方向断面について腐食の状況を

第2表 装置各部の試験条件

	原油	原油加熱温度	フラスコ首部温度	第1コンデンサー温度	第2コンデンサー温度	原油量	留出量	蒸留時間	水またはアンモニア水量	アンモニア水濃度	留出水 pH
		°C	°C	°C	°C	l	l	hr	l	pH または N	pH
実験1	Wafra Seria	250	150	100	常温	34.5	7.56	100	2.7	—	3.03~3.45
		250	150	100	常温	33.2	15.51	100	2.2	—	3.80~4.20
実験2 ¹⁾	Wafra Seria	250	150	100	常温	38.9	7.30	100	1.7	pH: 10	8.20~9.20
		250	150	100	常温	32.7	16.01	100	1.6	pH: 10	8.10~9.65
実験3	Wafra Seria	350	250	110	常温	34.3	16.88	100	2.2	—	2.30~2.72
		350	250	110	常温	35.1	29.70	100	1.3	—	3.10~4.10
実験4	Wafra Seria	350	250	110	常温	33.0	18.17	100	0.8	1/10 N	7.45~9.20
		350	250	110	常温	30.2	23.86	100	0.7	1/30 N	7.30~9.00

注 1) 原油は使用前に NaOH で中和。

顕微鏡で調査する。

1. 実験 1 (原油 250°C+水)

(1) 腐食侵度の測定

各試験片の腐食侵度を第 3 表に示す。

挿入位置により腐食程度が著しく異なるものであることがわかる。脱酸銅のみは挿入位置による腐食の差が顕著でなく、フラスコ首部や第 1 コンデンサー部等でいずれもかなり高い腐食侵度を示しているが、チタンおよびチタン合金を除く他の材料はいずれも第 2 コンデンサー部の腐食侵度が最も高い値を示していて、脱酸銅の傾向とは異なっていた。W 原油による腐食侵度と S 原油による腐食侵度はともに大差なく原油中におけるイオウ含有量の差から予期されるような大きな腐食性の差は見受けられなかった。

(2) 引張試験

第 2 コンデンサー部以外の部分に挿入した試験片の引張試験の値は、いずれもほとんど試験前の値と比較して変化がなく、腐食の影響は見受けられなかった。しかし、第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼等には腐食の影響が伸びの減少として表われていた。伸びの減少は点食を受けたことによるものと考えられる。

各試験片の引張強さおよび伸びを試験前の引張強さおよび伸びと比較して、その減少率を求めた結果を第 4 表左欄に示す。

ただし、減少率(%)=(減少量/試験前の値)×100

S 原油によって腐食した試験片の伸びの減少率は W 原油に

よるものよりも少ないようであり、このことは W 原油のほうが S 原油よりも腐食性が激しいものであることを示すものであろう。なお、第 4 表に示さなかった材料は腐食の影響が引張試験の結果に表われていない材料である。

(3) 断面調査

各試験片の断面を顕微鏡で観察し、その腐食状況を調査した。その状況は後に記す実験 3 の断面の状況よりも多少軽かったが、その傾向および形態は同じであって、高温部の脱酸銅には全面腐食、また第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、18Cr ステンレス鋼には点食が見受けられた。

2. 実験 2 (原油 250°C+アンモニア水)

(1) 腐食侵度の測定

W, S 両原油による腐食侵度を求めた結果は第 5 表のごとくであって、実験 1 の結果と大差なくアンモニア注入による中和の効果はよくわからなかった。

(2) 引張試験

第 2 コンデンサー部以外の試験片は、ほとんど腐食の影響を受けていなかった。第 2 コンデンサー入口部のアルミニウム合金 (3S, 52S) および軟鋼は、第 4 表右欄のように W 原油によって腐食を受け、主として伸びが多少低下していた。しかし、その低下率は実験 1 より少なく、アンモニアの注入は腐食の防止に多少有効なように見受けられた。

(3) 断面調査

断面腐食状況を調査したところ、ほとんど実験 1 と同じ状況であったが、第 2 コンデンサー部のアルミニウムおよびアルミ

第 3 表 各試験片の腐食侵度の測定結果 (mm/yr) (実験 1 による)

(試験条件: Wafra および Seria 原油, 250°C+水, 100 hr)

試 料	位 置	フ ラ ス コ				第 1 コ ン デ ン サ ー				第 2 コ ン デ ン サ ー			
		底		首		入 口		出 口		入 口		出 口	
		W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
脱 酸 銅		0.024	0.352	1.095	0.140	0.120	0.373	0.096	0.279	0.112	0.236	0.040	0.220
ア ル ブ ラ ッ ク		—	—	—	—	0.009	0.024	0.008	0.019	0.061	0.060	0.011	0.059
30% キ ュ プ ロ ニ ッ ケ ル		—	—	—	—	0.024	0.013	0.014	0.013	0.087	0.191	0.035	0.134
ア ル ミ ニ ウ ム		0.005	0.010	0.004	0.010	0.021	0.004	0.015	0.004	0.072	0.015	0.009	0.021
耐食性アルミニウム合金 3 種 (3S)		—	—	—	—	0.022	0.005	0.015	0.004	0.027	0.010	0.048	0.008
耐食性アルミニウム合金 1 種 (52S)		—	—	—	—	0.029	0.002	0.009	0.005	0.017	0.019	0.007	0.005
軟 鋼		0.016	0.008	0.025	0.018	0.446	0.113	0.221	0.036	2.985	1.450	0.661	0.933
18Cr ス テ ン レ ス 鋼		—	—	—	—	0.012	0.004	0.021	0.003	0.356	0.128	0.111	0.055
18-8 ス テ ン レ ス 鋼		—	—	—	—	0.009	0.004	0.008	0.004	0.010	0.029	0.004	0.016

注)一: 試験片を挿入せず。チタンおよびチタン合金は全く腐食しなかったの上表に記入しなかった。

第 4 表 第 2 コンデンサー入口部のアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼およびステンレス鋼の腐食による引張強さおよび伸びの減少率 (%) (実験 1, 2 による)

(原油加熱温度: 250°C の場合, 100 hr)

試 験 条 件	減 少 率 %					
	原 油 250°C + 水				原油 250°C+アンモニア水	
	W		S		W	
試 料	引 張 強 さ	伸 び	引 張 強 さ	伸 び	引 張 強 さ	伸 び
ア ル ミ ニ ウ ム	12	42	8	27	—	—
耐食性アルミニウム合金 3 種 (3S)	3	33	3	12	1	11
耐食性アルミニウム合金 1 種 (52S)	—	10	—	—	—	18
軟 鋼	16	63	7	22	5	18
18Cr ス テ ン レ ス 鋼	12	50	—	—	—	—

注)——および上表に記入されていない試験片は腐食の影響が引張試験の結果に表われていないものである。

第5表 各試験片の腐食侵度の測定結果 mm/yr (実験2による)
(試験条件: Wafra および Seria 原油, 250°C+アンモニア水, 100 hr)

試料	位置 原油	フラスコ				第1コンデンサー				第2コンデンサー			
		底		首		入 口		出 口		入 口		出 口	
		W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
脱酸銅		0.187	0.133	1.616	0.305	0.390	0.492	0.588	0.403	1.329	0.339	0.816	0.286
アルブラック		—	—	—	—	0.079	0.021	0.023	0.024	0.284	0.121	0.076	0.036
30% キュプロニッケル		—	—	—	—	0.266	0.010	0.026	0.009	0.445	0.074	0.089	0.027
アルミニウム		2.438	0.293	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.039	0.008	0.021
耐食性アルミニウム合金3種(3S)		—	—	—	—	0.000	0.002	0.000	0.002	0.003	0.000	0.010	0.013
耐食性アルミニウム合金1種(52S)		—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.005	0.007
軟鋼		0.053	0.037	0.048	0.052	0.030	0.019	0.036	0.029	2.984	1.036	2.297	0.532
18Cr ステンレス鋼		—	—	—	—	0.018	0.003	0.011	0.005	0.226	0.050	0.013	0.025
18-8 ステンレス鋼		—	—	—	—	0.005	0.004	0.004	0.003	0.016	0.046	0.041	0.007

註) —: 試験片を挿入せず。チタンおよびチタン合金は全く腐食しなかったため上表に記入しなかった。

第6表 各試験片の腐食侵度の測定結果 (mm/yr) (実験3による)
(試験条件: Wafra および Seria 原油, 350°C+水, 100 hr)

試料	位置 原油	フラスコ				第1コンデンサー				第2コンデンサー			
		底		首		入 口		出 口		入 口		出 口	
		W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
脱酸銅		13.381	0.480	20.036	2.270	4.539	0.560	3.810	0.360	1.492	0.270	1.013	0.080
アルブラック		0.108	0.003	0.271	0.000	0.032	0.023	0.046	0.019	0.500	0.019	0.341	0.029
30% キュプロニッケル		5.873	0.000	5.799	0.000	0.118	0.000	0.050	0.000	0.369	0.000	0.272	0.000
アドミラルティ黄銅		0.101	0.039	0.018	0.002	0.031	0.027	0.039	0.019	0.239	0.019	0.478	0.034
ネーバル黄銅		0.000	0.000	0.015	0.000	0.023	0.015	0.024	0.015	0.247	0.015	0.318	0.042
アルミニウム		0.007	0.000	0.013	0.000	0.005	0.000	0.008	0.000	0.357	0.000	0.339	0.000
耐食性アルミニウム合金3種(3S)		0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.376	0.000	0.333	0.000
耐食性アルミニウム合金1種(52S)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.229	0.000	0.169	0.000
軟鋼		0.637	0.045	0.884	0.000	0.951	0.019	1.610	0.066	5.866	0.210	8.756	0.750
18Cr ステンレス鋼		0.000	0.000	0.000	0.000	0.126	0.000	0.007	0.000	1.633	0.003	2.284	0.008
18-8 ステンレス鋼		0.000	0.000	0.010	0.000	0.085	0.000	0.203	0.110	0.436	0.015	0.086	0.000

注: チタンは全く腐食しなかったため上表に記入しなかった。

ニウム合金には腐食部は見受けられなかった。また第2コンデンサー部の 18Cr ステンレス鋼にはやはり点食部が見受けられたが、点食の数実験1に比較すると少なくなっていた。しかし、かなり深いものがあった。

3. 実験3 (原油 350°C+水)

(1) 腐食侵度の測定

各試験片の腐食侵度を第6表に示す。

W 原油による第2コンデンサー以外の部分の腐食侵度は脱酸銅が特に大きく、次いで30% キュプロニッケルと軟鋼が大きい。全般的にみて銅合金の高温部の腐食侵度は高いが、この中ではネーバル黄銅をはじめとして、アルブラック、アドミラルティ黄銅等 Zn を多く含有する合金の腐食侵度が低い。このことは LaQue⁶⁾ の論文にも見られるように、イオウによる腐食に対し、銅合金の中では Zn を含む合金の耐食性がすぐれていることを示すものと考えられる。銅および銅合金以外の材料の中では、軟鋼のみが高温部でもかなりの腐食を受けてい

るが、その他の材料の腐食侵度はきわめて低い。W 原油による第2コンデンサー部の各試験片の腐食は写真1左欄にみるようであり、その腐食侵度はチタンを除くいずれの材料も、かなり高く 0.1 mm/yr 以上であり、特に軟鋼、18Cr ステンレス鋼の腐食侵度が高い。これに反し、S 原油による腐食侵度はいずれも W 原油による腐食侵度に比較して低く W 原油による腐食侵度の 1/10 またはそれ以下であり、実験1, 2 の結果

写真1 第2コンデンサー部の各試験片の状況 (実験3, 4による)

第 7 表 フラスコ首部および第 2 コンデンサー入口部の試験片における腐食による引張強さおよび伸びの減少率(%) (実験 3, 4 による)
(原油加熱温度: 350°C の場合, 100 hr)

試 験 条 件	減 少 率 %							
	W 原油 350°C + 水				W 原油 350°C + アンモニア水			
	フ ラ ス コ 首 部		第 2 コンデンサー入口部		フ ラ ス コ 首 部		第 2 コンデンサー入口部	
試 料	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び
脱 酸 銅	100	100	—	—	100	100	20	32
30% キュプロ ニッケル	34	30	—	—	53	35	—	—
アル ミ ニ ウ ム	—	—	7	38	—	—	2	35
耐食性アルミニウム合金 3 種 (3S)	—	—	4	25	—	—	8	69
耐食性アルミニウム合金 1 種 (52S)	—	—	10	33	—	—	6	45
軟 鋼	—	—	40	40	—	—	—	—
18Cr ス テ ン レ ス 鋼	—	—	20	38	—	—	4	38

注) — および上表に記入されていない試験片は腐食の影響が引張試験の結果に表われていないものである。

とほとんど差がなかった。

(2) 引張試験

腐食の影響が引張試験の結果に表われていたものは、いずれも W 原油によって腐食せられた試験片に限られていて、S 原油によって腐食せられた試験片には、腐食の影響が引張強さまたは伸びに表われているものは、第 2 コンデンサー部のアルミニウムを除いてなかった。代表例として W 原油によって腐食せられたフラスコ首部および第 2 コンデンサー入口部の試験片のうち、腐食の影響が引張試験の結果に表われていたものを第 7 表左欄に示す。

すなわち、W 原油によって腐食せられた試験片のうち各部における脱酸銅、フラスコ底・首部の 30% キュプロ ニッケルは伸びとともに引張強さも低下していて、全面腐食型の腐食を受けたことを示していたが、第 2 コンデンサー部におけるアルミニウム、アルミニウム合金、および 18Cr ステンレス鋼、等はいずれも伸びの低下のみが顕著で引張強さには、大きな低下は見られず、点食を受けたことを示していた。

(3) 断面調査

W 原油によって高温部の銅、30% キュプロ ニッケル、および軟鋼は全面腐食型の腐食を受けて 写真 2 のように全面腐食型の腐食状況を示した。他の銅合金は、いずれもゆるい凹凸が見受けられるのみであり点食をはじめ異常腐食は受けていなかった。

銅、銅合金および軟鋼は、第 2 コンデンサー部においても写真 3(a), (b) にみるような全面腐食型の腐食を受けているのみであり、点食の発生は見られなかった。

アルミニウム、アルミニウム合金およびステンレス鋼はフラスコ底部や首部では腐食を受けていなかったが、第 2 コンデンサー部では写真 3(c)~(f) に示すような点食を多数受けていた。点食は 18Cr ステンレス鋼が最も激しく、アルミニウム、3S, 52S 等の間にはほとんど差がなかった。18-8 ステンレス鋼の点食は数も少なく軽かった。なお S 原油によっては第 2 コンデンサー部の 18Cr ステンレス鋼のみが軽い点食を受けていた。

4. 実験 4 (原油 350°C + アンモニア水)

(1) 腐食侵度の測定

各試験片の腐食侵度を第 8 表に示す。

写真 2 フラスコ首部の試験片の断面状況 (実験 3 による)
(Wafra 原油, 350°C + 水) × 100

写真 3 第 2 コンデンサー部の試験片の断面状況 (実験 3 による)
(Wafra 原油, 350°C + 水) × 100

第8表 各試験片の腐食侵度の測定結果 (mm/yr)
(試験条件: Wafra および Seria 原油, 350°C+アンモニア水 100 hr)

試料	位置 原油	フラスコ				第1コンデンサー				第2コンデンサー			
		底		首		入口		出口		入口		出口	
		W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
脱酸銅		11.079	0.031	20.053	2.419	6.084	0.182	5.313	0.192	4.850	0.849	2.716	0.333
アルブラック		0.332	0.000	0.618	0.000	0.008	0.005	0.007	0.013	0.425	0.082	0.346	0.029
30% キュプロニッケル		4.224	0.019	8.479	0.760	0.219	0.004	0.143	0.008	0.201	0.332	0.004	0.350
アドミラルティ黄銅		0.632	0.064	0.075	0.054	0.001	0.029	0.003	0.034	0.680	0.044	1.371	0.028
ネーバル黄銅		0.000	0.031	0.000	0.076	0.000	0.000	0.000	0.009	0.143	0.079	0.017	0.020
アルミニウム		0.000	0.005	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.002	0.000
耐食性アルミニウム合金3種(3S)		0.000	0.026	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.053
耐食性アルミニウム合金1種(52S)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
軟鋼		0.851	0.166	1.532	0.177	0.104	0.000	0.371	0.027	1.060	0.317	0.354	1.079
18Cr ステンレス鋼		0.060	0.059	0.003	0.000	0.002	0.000	0.013	0.000	0.064	0.004	0.009	0.000
18-8 ステンレス鋼		0.000	0.002	0.000	0.000	0.008	0.000	0.032	0.000	0.017	0.000	0.079	0.000

注) チタンは全く腐食しなかったため上表に記入しなかった。

高温部における腐食侵度は各試験片について、実験3の結果とあまり差がなく脱酸銅、30% キュプロニッケル、軟鋼等が大きかった。第2コンデンサー部の腐食侵度は W, S 両原油によるものいずれも銅および銅合金に関しては実験3の結果と差がなく、アンモニアの注入による pH 調節の影響は見られなかった。

しかし、銅合金以外の材料の W 原油による第2コンデンサー部の腐食は写真1右欄のようであり、写真1の左欄との比較からもわかるように、実験3の結果よりは著しく軽減されていた。その腐食侵度は実験3に比較すれば、1/5 または、それ以下にまで低下しており、アンモニア注入による pH 調節の効果はきわめて大きいものと見受けられた。S 原油については一般的に腐食侵度が低いのもあって、アンモニア注入の影響はよくわからなかった。

(2) 引張試験

腐食の影響が引張り試験の結果に明瞭に表われているものは第7表右欄に示したように、W 原油によって腐食された試験片のうち高温部の脱酸銅、30% キュプロニッケル、第2コンデンサー入口部のアルミニウム、アルミニウム合金、18Cr ステンレス鋼等であり、前2者を除いてはいずれも伸びが著しく減少していた。軟鋼は全面腐食が抑制せられたために、引張強さおよび伸びの低下は見受けられなかった。

(3) 断面調査

銅および銅合金の断面腐食状況は、いずれも実験3の状況と同一であってアンモニア注入の影響は見受けられなかった。

W 原油による第2コンデンサー部の腐食についてみれば、軟鋼は全面腐食を受けていたが実験3の結果よりはかなり明瞭に軽くなっていた。アルミニウム、アルミニウム合金、18Cr ステンレス鋼、等は点食の発生数が実験3よりも著しく減少していたが、個々の点食は鋭くて深いものであり、その深さは実験3の結果と比較して同程度であった。このことから、アンモニアの注入は点食の発生数を抑制するが、深さを減ずる効果は少ないものであることがわかった。

他の試験片については異常部を見受けなかった。

IV. 考察

試験片の挿入位置と腐食の関係をみれば、一般的傾向として多くの材料はいずれも第2コンデンサー部の腐食が最も激しく、フラスコ中、首、第1コンデンサー等の高温部の腐食は比較的軽かった。第2コンデンサーは注入された水分と低沸点の油蒸気が同時に凝縮する位置であり dry から wet に変る位置である。ちょうど常圧蒸留装置のガソリンコンデンサーに相当する位置である。

このことは現場におけるデータ⁷⁾ および長谷川ら⁹⁾ による実験データとも一致するものである。例外は脱酸銅と実験3、4における30% キュプロニッケルで、いずれもフラスコ底部、首部等の腐食が特に激しく、ケタ違いの腐食侵度を示して全面腐食型の腐食を受けていた。フラスコ首部の脱酸銅に生じた腐食生成物を X 線分析したところ第3図のごとく α -Cu₂S が検出され、この腐食が高温のイオウによるものであることが確認さ

第3図 フラスコ首部の脱酸銅のスケールの X 線分析 (実験3による)
(Wafra 原油, 350°C+水, 100 hr)

第 9 表 重量減より換算した腐食侵度と点食の深さから換算した腐食侵度の比較 (mm/yr)
(W 原油による第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼について 100 hr の実験値よりかりに換算)

試 験 条 件	W 原油 350°C + 水		W 原油 350°C + アンモニア水	
	重量減による腐食侵度	点食の深さによる腐食侵度	重量減による腐食侵度	点食の深さによる腐食侵度
ア ル ミ ニ ウ ム	0.36	18	0.04	35
耐食性アルミニウム合金 3 種 (3 S)	0.38	22	0.00	9
耐食性アルミニウム合金 1 種 (52 S)	0.23	18	0.00	18.9
18 Cr ス テ ン レ ス 鋼	1.63	26	0.06	18
18-8 ス テ ン レ ス 鋼	0.44	4	0.02	0.5

れた。

W 原油の腐食性と S 原油の腐食性をアンモニアを注入しない場合について比較すれば、原油を 250°C に加熱した場合は第 3 表から明らかなように W 原油の腐食性と S 原油の腐食性の間に、原油のイオウおよび塩分の含有量の差から予想されるような大きな腐食性の差は見受けられなかった。しかし、原油の加熱温度を 350°C に上昇させた場合は第 5 表からもわかるように、W 原油の腐食性は原油を 250°C に加熱した場合よりも著しく増大したが、S 原油の腐食性には大きな変化がなかった。このことは W 原油が含有している不純物（イオウ化合物、塩化物等）が高温で加水分解して揮発性の腐食性物質（たとえば H_2S や HCl 等）となって、各試験片、特に第 2 コンデンサー部の各試験片の腐食を生ぜしめたためと考えられる。これに反して、S 原油には高温で分解し腐食性物質を生成するような不純物が含有されていなかったために、原油加熱温度を 250°C より 350°C に上昇したにもかかわらず腐食性の変化がなかったものと考えられる。

第 2 コンデンサー部の各種試験片の腐食形態は、その表面状況、引張試験、断面状況、等の調査結果から、全面腐食型の腐食を受けるものと、点食型の腐食を受けるものに明瞭に区別することができる。前者に属するものは脱炭銅および各種の銅合金、軟鋼等のいわゆる保護被膜を生じ難い材料であり、後者に属するものはアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等の保護被膜を生じやすい材料である。

アンモニアを注入し、留出水分の pH を 7～9 に調節した場合における pH 調節の影響を W 原油についてみれば、原油加熱温度が 250°C の場合と 350°C の場合とでかなり事情が異なっている。すなわち、原油加熱温度が 250°C の場合、第 3 表と第 5 表の比較からわかるように、アンモニアの注入の効果は明らかでない。原油加熱温度が 350°C の場合は、第 6 表と第 8 表の比較から明らかなように、銅および銅合金に対しては有意と考えられる程度の変化を示していないようであるが、第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼、等の腐食侵度はアンモニアを注入したことにより著しく減少していて、アンモニアを注入しない場合の 1/5～1/50 程度であって、アンモニア注入の効果は明瞭である。一方、S 原油による腐食に対しては、腐食侵度が全般的に低いためであってよくわからない。

以上のようなことから、W 原油を 350°C で蒸留した場合における第 2 コンデンサー部の腐食の主要な因子の一つは、その酸性 (pH 2.30～2.72) であることになる。また、アンモニア注入の効果は点食の発生しやすい材料、アルミニウム合金や

18 Cr ステンレス鋼についてみれば、アンモニアの注入は点食の発生数を著しく減じているが、その進行深さをほとんど低下せしめていないようである。したがって、これらの材料の耐用寿命という観点から、アンモニア注入の効果は重量減から換算した腐食侵度に表われた値ほど大きくなく、これに比較すればはるかに小さなものとなるであろう。

今、実験 3 および 4 において点食を生じたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等について、重量減より換算した腐食侵度と点食の進行深さ（断面顕微鏡調査よりかりに判定）から換算した腐食侵度を比較すれば第 9 表のようであって、点食による腐食の進行速度は重量減より換算した値よりもはるかに大きくほとんど比較にならない大きさである。たとえば、ガソリン ベーパーのコンデンサー用の管材としての材料の適格性を評価する場合、アルミニウムやステンレス鋼等の系統の材料はたとえ重量減より換算した腐食侵度が低くても点食を発生することが予想されるので、この点について十分に検討する必要がある。これに反して、銅合金材料は重量減より換算した腐食侵度が多少大きくても、点食を発生する傾向が少なく全面腐食型の腐食を受けるのみであるので、安定した材料として使用しうるものと考えられる。

本実験において、チタンおよびチタン合金はいずれも全く腐食を受けず、その耐食性は完璧であった。

わずかに、350°C の原油加熱フラスコの中に挿入された試験片が紫色に変色 (Ti_2O_3 による) したのみであった。チタンはすでに某プラントに使用されてすぐれた成績を収めているとのことであり⁹⁾、その優秀性はいまさらうんぬんする必要はないが、本実験結果からもその優秀性は十分に確認された。将来ますますその利用が増加してゆくものと期待される。

V. 総 括

イオウの多いワフラ産原油とイオウの少ないセリア産原油を用いて常圧蒸留装置を模したガラス製の蒸留装置により蒸留を行ない、蒸留装置の各部に銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、軟鋼、およびステンレス鋼等を取り付け、腐食試験を行なった。蒸留は原油を 250°C および 350°C に加熱し、それぞれ水蒸気の注入を行なった場合と、アンモニア水の注入を行なって pH を 7～9 に調節した場合とについて行なった。

その結果次のことがわかった。

1) 原油加熱温度が 250°C の場合は原油による腐食性の差はあまりないが、350°C の場合はイオウの多いワフラ産原油のほうが腐食性ははるかに強くなる。

2) 腐食は蒸気が凝縮する位置(第2コンデンサー部)で最も激しく生ずるが、銅と30%キュプロニッケルは、フラスコ底、首部、等の高温部で激しい全面腐食を受ける。

3) 第2コンデンサー部の腐食形態をみれば、銅、銅合金、軟鋼はいずれも全面腐食型の腐食であるが、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等は点食を受ける。

4) アンモニアの注入によるpHの調節(7~9)はアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼等の腐食を抑制するが銅および銅合金の腐食を抑制しない。またアンモニアの注入は点食の発生数を減少させるが個々の点食の深さは減少させない。

5) チタンは耐食性よく全く腐食を受けない。

6) 耐食性の点から、常圧蒸留装置用材料として、高温部(100°C以上の部分)にはアルミニウム、アルミニウム合金、

ステンレス鋼等がよく、低温部(コンデンサー部)には銅合金がすぐれているものと考えられる。

本稿を終えるに際し、本研究の遂行に対し御指導ならびに原油を御提供下さった丸善石油(株)本社工務部の方々に厚くお礼申し上げる。

参考文献

- 1) A.F. Blumer, *Corrosion*, **5**, 135 (1949).
- 2) J.F. Mason, *Corrosion*, **12**, 199 (1956).
- 3) 国分, 川井, 住友金属, **9**, 56 (1957).
- 4) 角野, 防食技術, **8**, (2), 7 (1958).
- 5) 長谷川, 笹口, 住友金属, **9**, 47 (1957).
- 6) F.L. LaQue, *Corrosion*, **10**, 391 (1954).
- 7) 石油学会第7部会防食分科会石油精製装置専門委員会, 石油誌, **3**, 495 (1960).
- 8) 長谷川, 石油誌, **3**, 460 (1960).