

討 14

石油脱硫関係装置材料の諸問題

日本石油(株)工務部

石井 正義

I. 緒言 10年で5倍という急成長の石油精製工業では、生産設備の大型化と共に大気汚染の主因とされているのが処理原油中平均1.8% (43年度) にも含有される硫、これを脱硫し単体おとして回収することが責務となっている。

この脱硫装置は高温高压水素下で反応を行なうため腐食面で苛酷な環境を形成し、とくに重油脱硫では大量処理の点から大型化も加わり反応塔用金属材料に種々の問題がある。脱硫に用いる大量の水素はナフサやLPGから水素気改質で製造するが、ここではさらに高温反応が行なわれる。

2. 水素化脱硫装置における材料の問題 本装置では水素によりナフサから重油に至る石油種中の有機硫化合物を硫化水素に転換し分離除去するが、反応温度300~480°C, 反応圧力25~200 kg/cm^2 でアルミを担体とするCr-Mo系の球状触媒を用いる。反応水素分圧はナフサの10 kg/cm^2 程度から重油の100 kg/cm^2 以上、反応後の硫化水素濃度は同じく0.1 vol% から10% 以上に及ぶ。(図1)

2.1 腐食系と耐食材料の問題点 脱硫装置における腐食因子は H_2S , H_2 , H_2O , NH_3 , Cl^- が主であり、とくに重質油ほど H_2S , 高压 H_2 となるほか脱窒素による NH_3 も多くなる。

2.1.1. 高温高压 H_2S - H_2 系 加熱炉から反応塔、高温熱交換器に至るまでの腐食系で、活性な H_2S に加え H_2 の存在が生じた FeS スケールの多孔質化を促進し剥離を生じることから著しく侵食度を高める。この系での侵食度は

$$R = R_0 (P^{0.4}) (C^{0.4})$$

ただし R : P 気圧時の侵食度,
 R_0 : 1気圧時の侵食度, P : 全圧
 C : ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) のモル分率
 の関係が示されており、250~550°C まででは累進的に増大する。

この系では9Crまでの低Cr鋼は耐食性乏しく、通常13Cr鋼や18-8系鋼が用いられる。(しかし

H_2S が低濃度であれば低合金鋼でも十分である。(図2) 一方重油脱硫のような高濃度では18-8系鋼でも0.4~0.7 mm/yr が見込まれるのでいかに強いCrやAlを有効に利用することが望まれる。これらは単体、クラウド、肉盛などの形で用いられるので当然延命性とともに溶接性の良好なことが必要である。すでに溶融アルミメッキやアルミの拡散処理などが採用されているが問題も多い。

2.1.2. 高温高压 H_2 系 H_2S - H_2 系は同時に高温水素侵食 (Hydrogen Attack) 雰囲気でもある。通常18-8系鋼単体部を除き強度部材には、当然考慮すべき点で、ナフサ脱硫のCr-Mo鋼から重油脱硫の2~3Cr-Mo鋼程度が用いられる。この場合の目安にG. A. Nelsonによる使用限界曲線が利用されている。しかしこの曲線は実験的なデータの集積であり、時間、もともと材料の熱処理、組織、肉厚、硬さ、溶接などの因子が不明である上、数年毎に改訂されるためかなりの安全側に材料選定を行なうことが必要である。さらに可使区域内でも数年

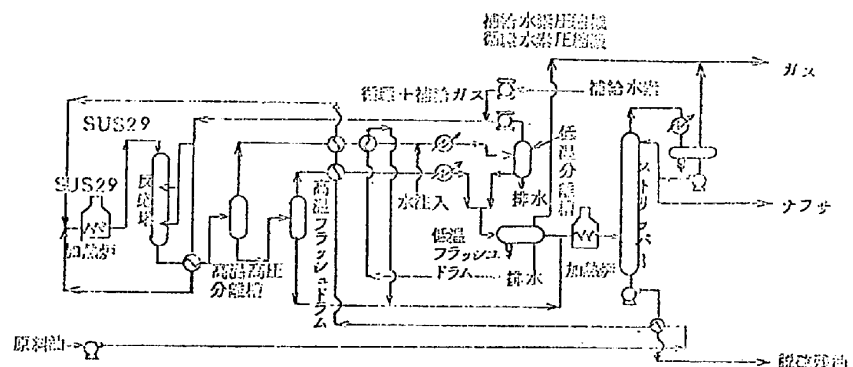


図1 重油直接水素化脱硫装置系統図

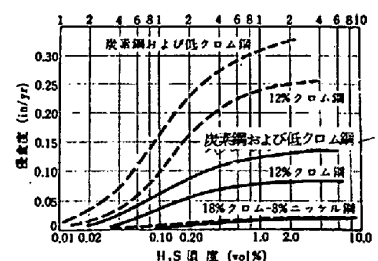


図2 H_2S 濃度と侵食度
 (—) 実線 780°F 400 psig 以上
 (---) 点線 950°F 400 psig 以上

でCr-Mo鋼のみが脆化し難いという18-8系鋼までかなりの靱性低下があること、応力Fにあつては長時間ラプチャー強さが著しく低下することも報告されている。これらは今後解明すべきものである。

2.1.3. 低温 $\text{FeS}-\text{H}_2\text{O}$ 系 18-8系鋼は高温での耐食材料として用いられるが生成した FeS が開放検査時などに酸化、加水分解して多チオン酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)を生成し、粒界応力腐食割れを生じることがある。これは多チオン酸が $3\text{FeS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} + 3\text{SO}_2$ 、 $5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow m\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + m\text{S}$ により生成し、亜硫酸と多チオン酸とが割れの誘発を行なうと報告されている。割れが粒界の炭化物析出と関係があるため最近では安定化ステンレス鋼のJUS 29や43を用いている。しかしこれらも完全ではなく使用時など長時間酸化温度に保持されると割れを生ずることがある。(安定化熱処理の効果は明らかではない)この種環境での割れ事例としては米岡12工場が35件あり、うち粒界割れ10件、粒内割れ7件(他は不明)で、国内では粒界割れ18件、粒内割れ57件などがある。ここで明らかのようにこの環境には塩化物も存在するため粒内割れはもちろん、粒界割れも酸化状態では塩化物によることも十分考えられるので、安定化鋼のみならず開放直ちにアルカリ溶液による中和、水洗あるいは窒素封入などの対策もとられている。今後はこの両方腐食割れ危険性の少ないフェライト系ステンレス鋼などを見直すまで、米岡でも最近その傾向が見受けられる。これは次第の H_2O による応力腐食割れの危険性もあるので、靱性の面も含め13Cr鋼以上の実用例は少なくむしろ18-8系鋼にアルミの表面処理による割れ防止効果が期待される。

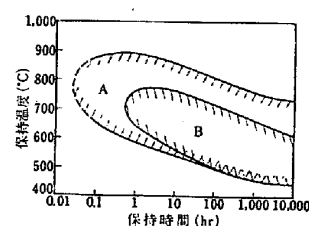
18-8系鋼の安定化の目安として硫酸硫酸銅試験が用いられるが、多チオン酸割れに対する安定性とは相関がかなり長く図のように酸化温度が類似している。たゞ通常の $650^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ の酸化処理が必ずしも適切でないため本試験での選別が絶対でないことを考慮すべきで、国産化熱処理よりも安定化熱処理を実施しておくべきものであろう。

2.1.4. 低温 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 系 凝縮器以降では H_2O 濃度がさらに高く(数10%)かつ水が存在するため $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}$ による水素脆性や硫化水素腐食割れがある。通常高圧であっても40キロ級をこえる高強度材料は割れ感受性が高く適当でないのが軟質鋼や板を用いるが水素ふくれが生じ易い。ドレンポット付近にはモネル、コンクリートライニングなどを行なっているが最近では内層に軟鋼を外層に高強度鋼を多層構造として製作することも多くなっている。

この系での割れが非発生強度限界や濃度限界などが報告されており、前者では降伏点 $60\text{kg}/\text{mm}^2$ 、硬さでHRC 16へ28など、濃度で80キロ級鋼までは水中100ppm以下は問題ないと述べている。しかしこれらは大半が促進剤として酢酸を加えた常温常圧飽和水中での結果あるいは切削仕上げ試験片によるもので、実環境における水中濃度例えば2~5%また溶接余盛は黒皮すの試験片によるものでないため実の限界ではないと考えられる。事実、30 kg/mm^2 をこえる高力ボルトなどは清水中でも破折することから見れば溶接硬化部はかなり脆軟の著で、応力集中、溶接の濃縮を考慮すべきであろう。

2.1.5. その他の腐食系 軽質油では Cl^- が問題となることが多く18-8系鋼の応力腐食割れ、孔食の発生がある。また重質油では NH_3 が多く凝縮器管などで高圧 $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の NH_4HS による(一部では CN^- によるという)炭素鋼の異常腐食などがある。

2.2. 大型化高圧化に伴う材料の問題点 石油製品の半量を占める重油の脱硫は高温高圧化が進む上に大型化も著しく、反応塔では肉厚200mmを超える極厚材を、配管では30mmを超える厚肉ステンレス鋼管が主となつて来ている。今後さらに大型化の一途を辿り500トンを超える超大型反応塔も予想されている。これらの製作に当って材料上、設計上、工芸上に種々問題がある。



A 腐食促進しやすい範囲(硫酸-硫酸銅溶液試験による)
B 腐化物応力腐食割れの起りやすい範囲(Wackenroder 溶液試験による)

図3 ステンレス SUS 27 の加熱条件と腐化物応力腐食割れ感受性の関係

2.2.1 極厚反応炉材料 反応炉には強度材として耐水素侵食の点から Cr-Mo や Fe-Cr-Mo 鋼が、その内側には耐食材として $3 \sim 10 \text{ mm}$ 厚のステンレス鋼が合材されるのが通例となっている。その製作方式として (i) 単肉と多層構造, (ii) 熱壁と冷壁, (iii) 鋼板と鍛造品, (iv) 完全焼鈍材と焼厚焼戻し材および焼入焼戻材, (v) クラッド鋼と溶接肉盛 などがありそれぞれ得失がある。国内では従来ナッサから軽油脱硫までは比較的肉厚も小さく大径単肉熱壁クラッド鋼型であったが、重油脱硫となって単肉熱壁焼準度戻鋼+溶接肉盛型または多層冷壁高張力鋼+クラッド鋼型が用いられており、近く調質鍛鋼型や多層熱壁 Cr-Mo + クラッド鋼型も導入されるものと考えられる。これらの特徴点は次のとおり。

(1) 極厚大型単肉材の肉質性 極厚大型反応炉の構成単位を減じるには大型の鋼材を必要とする。現在の製鋼、造鋼では改善がなされなければ成分元素や不純物の偏析と組織不均一をまじ、高圧容器に不可欠の肉質性向上が難しい。一方通常の鋼材では構成単位が小さく溶接継手が増すほか、圧延、鍛造寸が小さく粗粒で靱性の乏しい鋼材しか得られない。靱性は主として耐圧試験時の脆性破壊防止の見地から ΔK_{I} シェンナルピー試験などで判定されているが、極厚材ではかなり高吸収エネルギーであっても破壊することがあり一考を要する。極厚材ではまた成形加工や鍛造加工に大型のプレスなどを必要とし自ら加工業者が限定される。鋼板に比べ強度上重要な溶接継手も必要とする鍛造切削材の方が市場性、コスト、工期面で不利ではあるが好まれている。

(2) 単肉材の熱処理による強度上昇 従来は溶接後応力除去焼鈍などの熱履歴が付きこむため完全焼鈍材として使用されて来たが、近年の大型化に伴い肉厚重量減による省資源と取扱いにから焼準焼戻材 (NT) が主として近々焼入焼戻材 (QT) も用いられるに至る。これらは靱性改善の面でも望ましいが熱処理保証と溶接継手強度保証が問題となる。NT 材程度では手溶接や仕入熱自動溶接で溶接部の軟化焼戻後とも同等の強度は得られるが、QT 材では場合により溶接後再調質の必要がありこれらは加工業者の手に委ねられる。この場合化学成分と熱処理条件とくに冷却速度と焼戻温度の管理が非常に重要で、大型であることも含め数種、技術上取扱いが保証し得る加工業者は少ない。それは QT 材では焼戻温度に強度と靱性が大きく左右され、低温度での焼戻は強度上昇の見返りとして靱性が急低下する。溶接手のみならず円筒継手溶接後にも調質するとなれば大径重量とも倍加し容易に調質できない。さらに QT 材のような高強度材は 500°C 以下程度までは強度上有利であるとしても開放検査時に硫化水素腐食割れの懸念があるためむやみに高強度とすることはこの面でも問題である。

溶接工法の改善で再調質が必要である場合には溶接後軟化焼戻温度は焼戻温度以下に維持する必要がある。法規面との兼ね合いを考慮すれば最低焼戻温度は 600°C 以上程度とならう。一方溶接後熱処理は高温で長時間保持されると結晶粒の成長と炭化物の粒界析出などで脆化をまじることがある。さらに Fe-Cr-Mo 鋼系上では多層密溶接部のフェライトバンド生成による強度低下、ステンレス鋼溶接肉盛の強靱材との境部硬質炭層の発達に伴うマイクロ割れ生成など高温度焼戻が不利な点もあるため最近 ASME Code などでも応力除去より組織改善を主目的とし 600 から 650°C 程度を規定しておりわが国での諸規定の改訂がまじれる。

(3) 極厚クラッド鋼の製造 圧延クラッドの場合圧延寸の低下に伴い接着性が劣化し、実用上合材厚 100 mm 以上は使われていない。一方最近では爆接クラッドが注目され一部熱交換器胴板などに用いられているが、基礎資料が十分でなく境界部の硬化層、平滑平面に溶接などなく高圧容器用に採用されるまでには至っていない。大型反応炉ではこれらに代って最近溶接肉盛による合材法が増えてきているが、この場合溶接材料としてタイプ 304 鋼が用いられ、耐食上組織化係が厳しい上、高温割れと相生成防止の点も母材による希釈を合せかなり限定される溶接管理が必要である。主としてサブマージアーク自動溶接により行なわれるが長時間使用後境界層に欠陥が生じ易く、剥離を促すことがある。

(4) 多層構造材料の問題 内部に断熱材を用いた冷壁の場合は内壁にクラッド鋼、層成材として60キロ級以上の高張力鋼^板が用いられる。この場合4〜12mm厚さ程度であるので強度、肉厚性ともに良好であるが断熱材ライニングの信頼性に今一つ欠ける問題がある。水素による劣化とホットスポット、開放便管難などである。そこでCr-Mo鋼層成材を用いる熱壁型も注目されるが帯鋼では調質による強度上昇難とともに加工面で溶接後熱処理による層成部のゆりみ、層間空隙による熱伝導度の低下とそれに伴う熱応力の問題などがあり、今後多くの要解決事項が残している。

2.2.2 配管用厚肉ステンレス鋼管 高温高压配管には耐食性から左くはSUS27最近ではSUS29厚肉管が用いられタイプ347で溶接される。

(1) Nbを含むSUS43厚肉管の溶接熱影響部割れ 粒界多チオン酸応力腐食割れには安定化効果の高いSUS43が好ましいが、SUS29に比し高価である以外にとくに厚肉では溶接熱影響部に拘束割れを生じ易い欠点があるので使えない。この部分の高温延性改善がは要である。

(2) SUS29のTiの偏析 Tiは熱処理時に酸化し易いため歩留が悪く偏析もし易い。かつ酸化物も作り易いため表面的なTi/Cのみで判断することおよび大粒鋼材の一部を用いて粒界腐食試験を行なうこともその必要性確認とはならないだろう。同製造法などの偏析防止と製品分析による成分チェックが今後必要である。

(3) 厚肉大径管の製造難 オーステナイト鋼の表形粒粒の大きいことから重油脱硫のように大型かつ高压では300mmをこえる外径と30mmをこえる肉厚の管の製造は、通常の量産方式である引拔法や押出し法では設備不足であるため特殊な穿孔鍛造方式と機械仕上げを要している。遠心力鋳鋼管では可能としても100%をこえる高压用として今一つ信頼性に欠ける。

3. 水素製造装置における材料の問題 本装置ではナフサなどと水素を700〜900°C及20〜30%の反応条件で触媒中で吸熱反応させて水素を製造するもので、同時に炭酸ガスが副生する。ここでは高温高压H₂系のほか最先端ガスによる腐食、カリ化合物による高温腐食など新しい腐食問題があるが歴史的には比較的新しく十分検討し尽くしていないのでここでは高温反応管を中心に触れる。

3.1 改質反応管材料 内径60〜200mm、肉厚6〜25mm、長さ10〜15m程度の管内に触媒を充填して外部から加熱する方式で数10〜100本を併列される。この材料として古くはタイプ304や310引拔管が用いられたが最近では高温強度と延性性の点で遠心力鋳鋼管(HK40)が用いられている。鋳鋼を900°C以上の内圧容易として用いた経験がほとんどない^{うえ}次の問題がある。

(1) 鋳造欠陥と不純物偏析 鋳造品では常につまよう問題であるが遠心力鋳鋼法により二水から内側へ集約されるとはいえかなりの厚さまで欠陥層である。これをそのまま使用すること多いが(所定肉厚外として)製造上の管理次第では製品個々の分散は大きく確法する手段に乏しいため安全性の面で問題である。国産品も同土したとはいえず後は清浄溶解、真空脱ガス処理、遠心力、冷却方式の一層の改善により欠陥や偏析の少ない比較的分散の小さい製品が望まれる。

(2) 異状組織、①相脆化と組織の回復化 ①相については成分上の調整により避け得べき性質のものであるが、ガス成分に起因すると見られる異状組織と延性の異状低下は高温強度の低下と運転停止時の破断事故に繋がるため溶解法の改善がは要であり、一方冷却速度差による柱状晶粒状品の生成の回復化は強度上昇、延性向上の一手段として技術管理のレベルアップについては製品寿命の同等化に及ぼすもので最も望まべきものである。

3.2 高温配管材料 700°Cをこえる反応管出口配管には高温強度面からIncoloy 800合金が用いられているが、粒界酸化が強く溶接時の損傷を受け易く、熱疲労割れが起り易い問題がある。さらにH₂, CO, CH₄などを含む高温環境で無酸素でも炭素孔を発生させることがある。