

1. 損傷の説明

塩酸(HCl)腐食は一般的な石油精製設備でよく懸念される損傷である。HCl は建設に使われる多くの一般的な材料に対して、幅広い濃度で腐食性を持ち局部的である。特に局部的あるいは衝撃的な濃化が起った場合や、アンモニア塩、アミン塩などの塩化物が析出した場合に起こる。オーステナイトステンレスはしばしば孔食を受け、隙間腐食や塩化物応力腐食割れを起こすこともある。Ni 基合金では酸化物と共存したり、溶体化熱処理がされていない場合などに腐食が加速される場合がある。

石油精製プラントで HCl 腐食が懸念される部分は、原油の蒸留、水素化処理、接触改質である。原油設備で塩化マグネシウムや塩化カルシウムの塩が加水分解されることによって HCl が生成し、オーバーヘッド部分で希塩酸になる。水素化処理ではフィードか缶の有機塩が水素化処理されることによって HCl が生成し、炭化水素か水素供給と共に装置に入る。そして廃液系で水と共に濃縮する。接触改質では触媒の塩化物が遊離して水素化され廃液系か再生システムで HCl 腐食を起こす。

化学工業では塩酸を直接原料として樹脂や薬品を製造しており種々の濃度の塩酸を扱う設備が存在する。またその原料としての塩酸を製造する設備や副産物としての塩酸を処理する設備もあるため、塩酸腐食への対応は重要である。

2.02.2. 基本データ

表 1 に載せたデータは希塩酸での腐食速度を評価するのに必要である。更に濃い塩酸は激しい腐食を起こすため、Alloy B-2 やジルコン、タンタルなど特別の材料を使用する必要がある。このような高濃度の塩酸の腐食データを参考として載せるが、僅かな条件の違いで腐食速度が大きく変わるので、腐食速度を実測して決定する必要がある。図 1 および 2 は腐食速度決定に必要なステップを示す。

2.02.3. 塩酸腐食速度の決定

表 2 は、Cl⁻濃度から pH を決定するのに使用する。表 3 から表 6 は種々の材料が希塩酸にさらされた時の腐食速度を評価するのに使う。

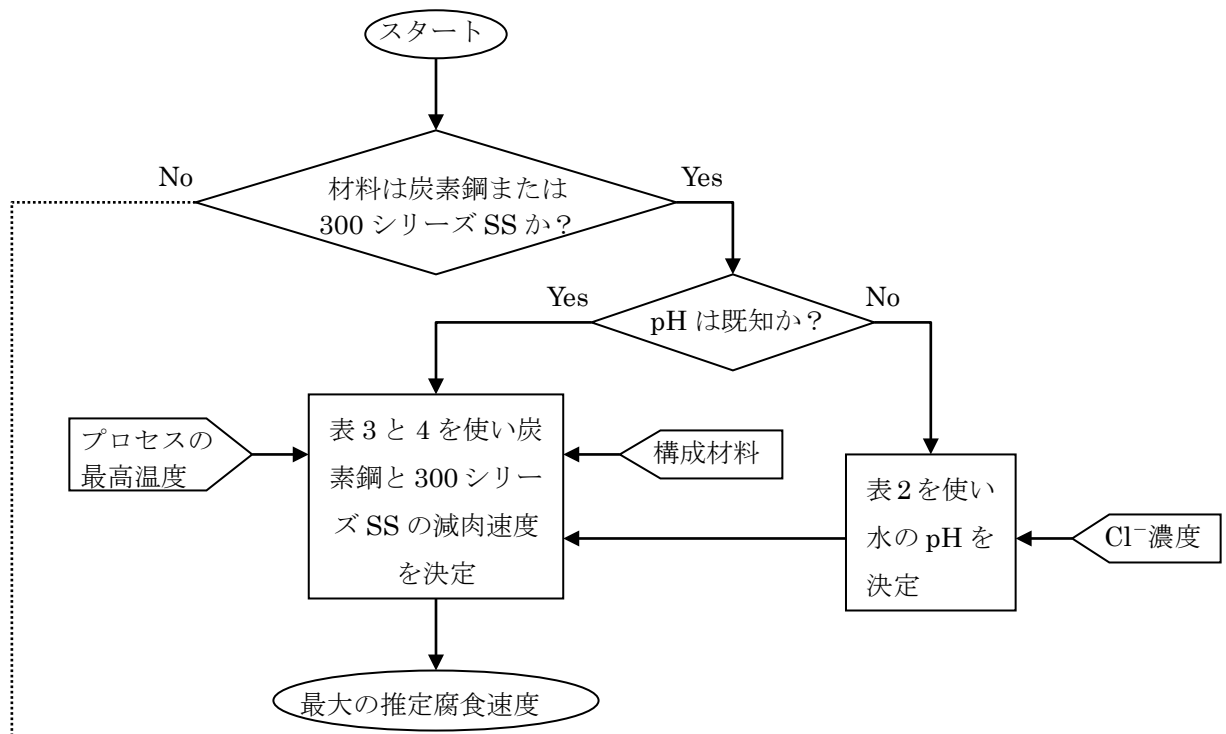


図1 HCl腐食速度の決定（炭素鋼、300シリーズステンレス鋼）

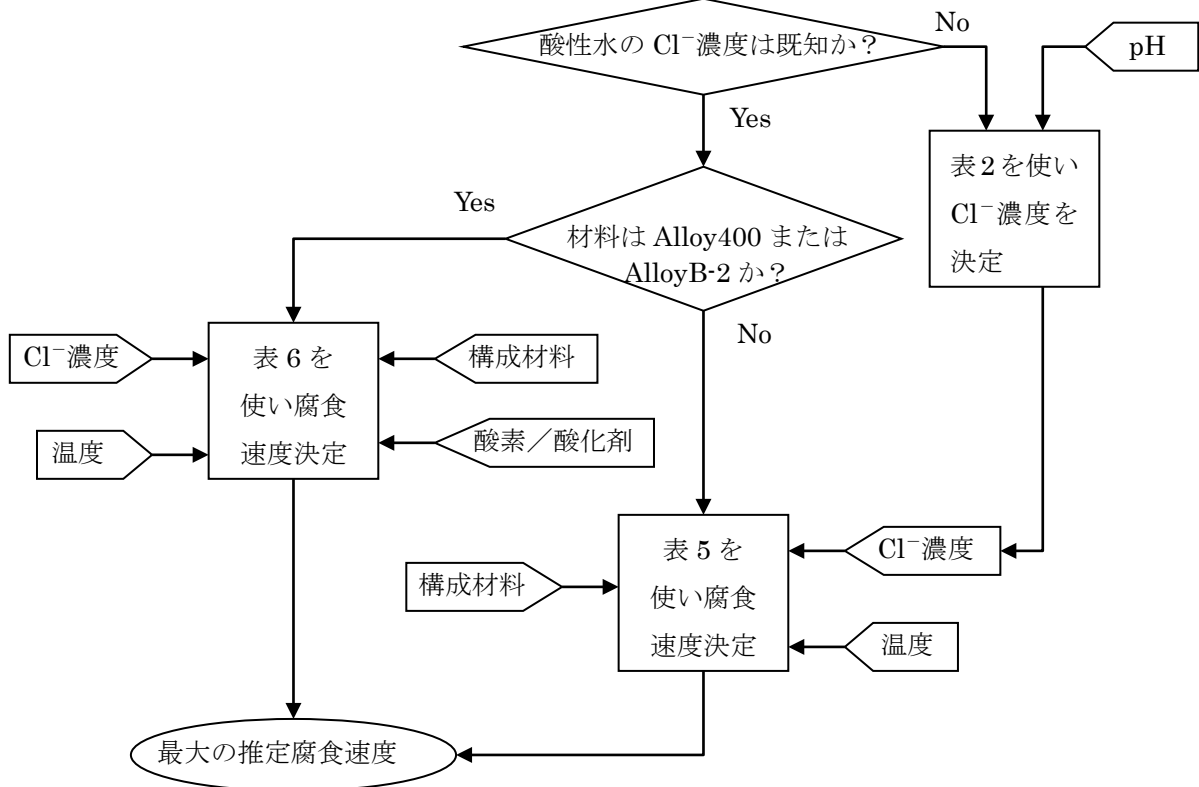


図2 HCl腐食速度の決定（Alloy 825, 20, 625, C-276, Alloy B-2, 400）

表 1 塩酸腐食速度を評価するのに必要な基本データ

基本データ	備 考
建設材料	設備や配管の材料を決定。
pH	炭素鋼や 300 シリーズ SS にて薄い濃度の腐食速度を評価するためには pH があつたほうが良い。もし Cl ⁻ 濃度が分かっている場合は表 2-11 を使って pH を推定できる。しかし中和剤が pH を上げる事があるので注意を要する。 Note : 使用される pH はこの設備か下流の近傍設備の遊離酸相であり、例えばオーバーヘッドアキュムレータのブーツではオーバーヘッドコンデンサ下流水になる。
PH の代わり	高合金では Cl ⁻ 濃度が腐食速度評価に使われる。
最高温度 (°C)	その装置や配管の実際の最高温度を決める。これはプロセスの最高温度でも良いが、日光やトレスによる局部加熱も考慮のこと。
空気か酸素の有無 (Y か N)	空気(酸素)があると、特に Alloy400 や AlloyB-2 では腐食速度が加速される場合がある。他の第二鉄や第二銅イオンなどの酸化剤はこれら金属に同様の影響がある。

表 2 Cl⁻濃度から pH の決定 (*注)

Cl ⁻ 濃度 (重量 ppm)	pH
3,601 ~ 12,000	0.5
1,201 ~ 3,600	1.0
361 ~ 1,200	1.5
121 ~ 360	2.0
36 ~ 120	2.5
16 ~ 35	3.0
6 ~ 15	3.5
3 ~ 5	4.0
1 ~ 2	4.5
< 1	5.0

*注) アルカリ物質は存在しない前提 (NH₃、中和アミン、中和アルカリ、等)

表 3 炭素鋼の推定腐食速度 (mm/年)

pH	温 度 (°C)			
	< 38	38 ~ 65	66 ~ 95	> 95
≦ 0.5	25.4	25.4	25.4	25.4
0.6 ~ 1.0	22.9	25.4	25.4	25.4
0.6 ~ 1.0	10.2	25.4	25.4	25.4
1.6 ~ 2.0	5.08	17.8	25.4	25.4
2.1 ~ 2.5	2.54	7.62	10.2	14.2
2.6 ~ 3.0	1.52	3.30	5.08	7.11
3.1 ~ 3.5	1.02	1.78	2.54	3.56
3.6 ~ 4.0	0.76	1.27	2.29	3.18
4.1 ~ 4.5	0.51	1.02	1.78	2.54
4.6 ~ 5.0	0.25	0.76	1.27	1.78
5.1 ~ 5.5	0.18	0.51	0.76	1.02
5.6 ~ 6.0	0.10	0.38	0.51	0.76
6.1 ~ 6.5	0.08	0.25	0.38	0.51
6.6 ~ 7.0	0.05	0.13	0.18	0.25

Note : これらの値は局所的な孔食を考慮しており全面腐食の約 10 倍である。

表 4 300 シリーズステンレスの推定腐食速度 (mm/年)

pH	温 度 (°C)			
	< 38	38 ~ 65	66 ~ 95	> 95
≦ 0.5	22.9	25.4	25.4	25.4
0.6 ~ 1.0	12.7	25.4	25.4	25.4
0.6 ~ 1.0	7.62	12.7	17.8	25.4
1.6 ~ 2.0	3.81	6.60	10.2	12.7
2.1 ~ 2.5	2.03	3.56	5.08	6.35
2.6 ~ 3.0	1.27	1.78	2.54	3.05
3.1 ~ 3.5	0.76	1.02	1.27	1.65
3.6 ~ 4.0	0.51	0.64	0.76	0.89
4.1 ~ 4.5	0.25	0.38	0.51	0.64
4.6 ~ 5.0	0.13	0.18	0.25	0.30
5.1 ~ 5.5	0.10	0.13	0.15	0.18
5.6 ~ 6.0	0.08	0.10	0.13	0.15
6.1 ~ 6.5	0.05	0.08	0.10	0.13
6.6 ~ 7.0	0.03	0.05	0.05	0.10

Note : これらの値は局所的な孔食を考慮しており全面腐食の約 10 倍である。

表 5 Alloy825, Alloy20, Alloy625, AlloyC-276 の推定腐食速度 (mm/年)

合金名	Cl ⁻ 濃度 (重量%)	温 度 (°C)			
		< 38	38 ~ 65	66 ~ 95	> 95
Alloy 825 Alloy 20	≦ 0.5	0.03	0.08	1.02	5.08
	0.5 ~ 1	0.05	0.13	2.03	10.2
	>1 ~ 5	0.25	1.78	7.62	25.4
Alloy 625	≦ 0.5	0.03	0.05	0.38	1.91
	0.5 ~ 1	0.03	0.13	0.64	3.18
	>1 ~ 5	0.05	1.78	5.08	10.2
Alloy C-276	≦ 0.5	0.03	0.05	0.20	0.76
	0.5 ~ 1	0.03	0.05	0.38	1.91
	>1 ~ 5	0.05	0.25	1.52	7.62

表 6 AlloyB-2, Alloy400 の推定腐食速度 (mm/年)

合金名	Cl ⁻ 濃度 (重量%)	温 度 (°C)							
		< 38		38 ~ 65		66 ~ 95		> 95	
		溶存酸素有/酸化剤有							
		無	有	無	有	無	有	無	有
Alloy B-2	≦ 0.5	0.03	0.10	0.03	0.10	0.05	0.20	0.10	0.38
	0.5 ~ 1	0.03	0.10	0.03	0.10	0.13	0.51	0.51	2.03
	>1 ~ 5	0.05	0.20	0.13	0.51	0.25	1.02	0.64	2.54
Alloy 400	≦ 0.5	0.03	0.10	0.08	0.30	0.76	3.05	7.62	25.4
	0.5 ~ 1	0.05	0.25	0.13	0.51	2.03	8.13	20.3	25.4
	>1 ~ 5	0.51	1.02	0.64	2.54	3.81	15.2	22.9	25.4

[参考文献]

1. Metal Handbook, Vol.13, "Corrosion", ASM International.
2. T.S.Lee, III, and F.G. Hodge, Resistance of Hastelloy Alloys to Corrosion by Inorganic Acids, Materials Performance, September 1976, pp.29.
3. Corrosion Resistance of Hastelloy Alloys, Haynes International, Inc., 1984.
4. Resistance to Corrosion, Inco Alloys International, Inc.
5. "Resistance of Nickel and High Nickel Alloys to Corrosion by Hydrochloric Acid, Hydrogen Chloride and Chlorine", Corrosion Engineering Bulletin CEB-3, The International Nickel Company, Inc., 1969.
6. L. Colombier and J. Hochmann, Stainless and Heat Resisting Steels, St. Martins Press, New York, NY.

【参考】種々の塩酸濃度と温度における腐食速度 [mpy]

1. NACE Corrosion Data Survey

材料	塩酸濃度 [重量%]	温度 [°C]					
		10	38	65	95	120	150
In825 (22Cr-42Ni-3Mo)	10	>0.51	—	—	—	—	—
	20	>0.51	—	—	—	—	—
	30	>0.51	—	—	—	—	—
	36	>0.51	—	—	—	—	—
Monel 400 Alloy 400 (66Ni-32Cu)	10	≦0.51	>0.51	—	—	—	—
	20	≦0.51	—	—	—	—	—
	30	≦0.51	—	—	—	—	—
	36	>0.51	—	—	—	—	—
Inconel 600 (16Cr-76Ni-7Fe)	10	≦0.51	>0.51	—	—	—	—
	20	>0.51	—	—	—	—	—
	30	>0.51	—	—	—	—	—
	36	>0.51	—	—	—	—	—
Hastelloy B-2 Alloy B-2 (69Ni-28Mo)	10	≦0.05	≦0.05	≦0.51	≦0.51	0.05~0.51	0.05~0.51
	20	≦0.05	≦0.51	≦0.51	≦0.51	—	—
	30	≦0.05	≦0.51	≦0.51	≦0.51	—	>0.51
	36	≦0.05	≦0.05	≦0.51	≦0.51	—	>0.51
Hastelloy C-276 (16Cr-60Ni-16Mo)	10	≦0.05	—	—	>0.51	—	—
	20	≦0.51	—	>0.51	>0.51	—	—
	30	—	—	—	—	—	—
	36	≦0.05	—	>0.51	>0.51	—	—
純 Ni	10	≦0.51	>0.51	—	—	—	—
	20	≦0.51	>0.51	—	—	—	—
	30	>0.51	—	—	—	—	—
	36	>0.51	—	—	—	—	—
Ti	10	≦0.51	>0.51	>0.51	>0.51	—	—
	20		>0.51	>0.51	>0.51	—	—
	30	>0.51	>0.51	>0.51	>0.51	—	—
	36	>0.51	>0.51	>0.51	>0.51	—	—
Zr, Ta	10	≦0.05	≦0.05	≦0.05	≦0.05	—	—
	20	≦0.05	≦0.05	≦0.05	≦0.05	—	—
	30	≦0.05	≦0.05	≦0.05	≦0.05	—	—
	36	≦0.05	≦0.05	≦0.05	≦0.05	—	—

注) >0.51 は実質的には>20 と考えてよい。

