

腐食 - 隠された脅威
 (PSB 翻訳担当: 牛山 啓)

司会 : 今月号は、腐食を取り上げています。化学プラントの安全にとって、腐食管理は極めて重要な要素の一つであり、過去から現在に至るまで多大な努力を費やしてきました。そこで今回は読者の方々の腐食管理の参考となるように、皆さんの知見やご経験をお話させていただきたいと思います。Beacon では腐食が原因となった2件の事故を取り上げています。まず、これらの事故について、その概要を説明していただけますか。

塩谷 : 図1の事例は2012年8月に、カリフォルニア州リッチモンドにあるシェブロン製の製油所において8インチの鉄製配管が硫化腐食にて減肉、破損したものです。配管の破損により引火性炭化水素が放出され大規模な爆発が発生しました。製油所にとって硫化腐食はよく知られた腐食事例であり、シェブロン社内では何度も当該部分の材質変更による更新と検査実施の提案が行われていたようですが、先送りが繰り返され、配管肉厚測定の実行も行われなまま事故に至ったようです。図2は2,000m³のLNG球形タンクの水張りテストのために水を80%まで充填した時点で突然球形タンクの脚が破損してタンクが倒壊したものです。原因は、コンクリート製の耐火被覆と鋼製の脚の間に水が入り込み脚の腐食が著しく進行したためです。腐食により脚の厚さは最大8mm減少し、最大10cm²の開口部があったことが確認されました。最後に実施した脚の検査は事故の5年前でした。

竹内 : 図1の事例は安全研究会で翻訳して出版した「若い技術者のためのプロセス安全入門」の29ページにも掲載されている事例です。また、図2は同じ写真が2005年Beaconの2月号と2006年の2月号にも掲載されています。これと同じ事故の時の写真と思われるものが「化学プラントの老朽化 リスクに基づく設備の保守とその評価」の128ページに掲載されています。耐火材下腐食(CUF: Corrosion Under Fireproofing)の例として紹介されています。この写真では分かり辛いと思いますが、タンクを支える脚の黒っぽいところが耐火被覆としてコンクリートに包まれていたとのことでした。

牛山 : 図1の事故は2019年7月号のBeaconでも取り上げられています。配管破損部の近傍では24か所の定点測定による配管の肉厚測定を行っていました。破損部はこの定点に入っておらず、周囲の定点の測定結果から運転は継続できると判断したようです。1985年にAPI(アメリカ石油協会)では、硫化腐食に対応する配管材質はSiの含有量を0.1%以上とするよう決めたようです。破損した配管は1985年以前の古い配管で、硫化腐食に弱いとされる低Si含有配管でした。本来なら早めに配管を更新しなければならぬところを、これを怠っていたということです。このような腐食ではどこを定点として選ぶかは非常に難しい面があります。

司会 : 事例に挙げた事故について感想をお待ちの方はいませんか。

山岡 : 今月号の記事を読んだ感想として、化学プラントでは設備に内在する物質、圧力・温度条件など、多種多様な腐食環境があり、これらの腐食環境が使用する材料によって腐食の状況を異にするので、設備を腐食から守るために腐食と防食についての知識をもっておくこと、その知識を活用して適切な管理を行うことが重要であると改めて感じました。

三平 : 在職中に多くの化学プラントに関わりましたが、事故や災害へ直接つながる今回の硫化腐食のような厳しい内容の腐食トラブルの経験はありません。長期間の使用に耐え得る材料がないために、鉄配管を更新しながら使うやり方は理解できますが、運転中や停止時の点検がしっかり行われ、それらのデータに基づく更新基準が策定されていることが必須だと思います。石油精製プラントは世界に数多くあり、同じ事故があまりないところを見ると、安全に運転するための技術や管理手法が各社で確立されていると思います。やはり、管理面で抜けが生ずると今回のような事故の発生につながってしまうと思いました。

牛山 : 硫化腐食は全面腐食であり、定期的な肉厚測定により腐食の管理は可能です。問題は先述のように、定点測定では問題なくても違う箇所では腐食が進んでいる可能性があることです。定点測定だけの管理では難しい面があり、本来は配管の全面肉厚測定など行えばよいのですが、コストの面からなかなか難しい問題です。私の経験で

も、水添脱硫設備での硫化腐食に悩まされました。腐食が全体に同じように進行するのではないため、最も進んでいる腐食箇所を見付けることに苦心しました。先ほど高 Si 含有の材質を採用する話がありましたが、それは恒久的に使用できるということではなく、ある程度の期間、腐食に耐えることができるという話です。よって、定期的なその配管を更新することも考慮に入れて管理することも必要です。

司会 : 図 1 の事例は製油所で発生した硫化腐食で、至る所に硫化水素が存在する石油精製プロセスでは注意が必要な腐食のようです。この事例のように、化学プロセスあるいはある環境に特有の腐食事例のご経験がございましたら、お聞かせください。

頼 : 溶融硫黄タンクの側板に穴が開き、硫黄が漏洩した 30 年程前の事故を紹介します。船からタンクに硫黄を納入(満杯)した直後に、タンクの上部側板から硫黄が噴出した事故です。幸い溶融硫黄の落下先が冷水塔だった為硫黄はその場で固まり大事には至っておりません。保温材の劣化で天板から侵入した雨水(少量の塩素分含有)による外部腐食と内部からの硫化腐食(タンク内部で硫化水素が発生していた)の接点での側板の開孔でした。このタンクは保管用で、常時 80%の液面で管理されていました。当日たまたま満液まで液を受け入れました。開口部は丁度 80%の液位に相当する高さでした。ガス層に溜まった硫化水素が温度の一番高い液界面で壁を腐食させ、外部からの劣化も加わり強度が落ちた所へ満液の力が加わったことが事故に繋がったと考えております。タンク壁面の厚さ測定は階段沿いに 1m 間隔で定期的に行っていました。80%液位の部位は外れており、定点測定では異常は見つかりませんでした。また天板の保温材の劣化は気付いていましたが修繕が後回しになっていました。このタンクは長期間使用を続けていたため、開放点検が必要であるとの話もありましたが、内容物が溶融硫黄であったこともあり、これも先送りになっていました。

山岡 : 硫化水素による硫化腐食は高温ガス腐食の例ですが、この他に高温ガス腐食の例としては、塩化ビニルプラントで見られる塩素ガスや塩化水素などによるハロゲンガス腐食、アンモニアプラントでの窒素による窒化、高温高压の水素環境での水素浸食、燃焼炉内のチューブに見られる CO-CO₂による浸炭などがあります。私が関与していたエチレンプラントの分解炉では浸炭が問題でした。浸炭は鋼中に炭素が加わって鋼を劣化させますが、この分解炉では炉内温度が 1000℃以上になるので浸炭が進行するため耐浸炭性のある HK40 の 25Cr-20Ni、HP の 25Cr-35Ni の高 Cr-高 Ni 遠心鑄造管を使用していましたが完全ではなく、定期的にチューブを交換していました。ただ、一般的には高温ガス腐食による腐食損傷を避けるためには適切な腐食管理とともにこれらのガスに耐食性のある金属を使用することも対策の一つだと思います。

塩谷 : メタンのスチームリフォーミングによる合成ガス製造するプロセスでも、浸炭腐食は問題となっていました。このプロセスでは、改質反応管だけではなく反応管を出た後の高温部の配管においても、メタンの分解によって生じる炭素による浸炭腐食を受けていました。そこで、ライセンサーからの情報をもとに、改質反応管出口の高温配管部を、従来の耐熱材料である SUS310 から耐浸炭材料であるインコロイ 800 に変更して浸炭を抑制していました。

澁谷 : 原料ガスを熱分解しモノマーを製造するプロセスを技術導入しました。熱源として superheat steam を用いるものでした。スチームを過熱するコイル材料はインコネルで燃料はメタンでしたが、プロセスオーナーからは、3年でコイルがダメになるので、予備を常に用意しておき交換するように強く言われ、廃棄されているコイルを見せられました。プラントを運転始めて毎年の定修時にコイルの点検を行っていましたが、全く異常は見られませんでした。不思議に思いプロセスオーナーのプラントとの違いを検討したところ、燃料メタン中に含まれる微量重金属がインコネルの腐食原因だと判明しました。新プラントでの燃料メタンは純度の高いものでした。建設したプラントには 10年近く関わりましたが、一度もコイル交換をせずに運転を続けることが出来ました。微量重金属の存在の有無によってこんなにも腐食に違いがあるものかと痛感したものでした。

牛山 : 腐食の原因となる重金属の例としてバナジウムが挙げられます。これはバナジウムアタックとして知られる金属腐食の原因となります。

三平 : 若い頃建設に従事した PVC プラントの乾燥工程で、SCC(応力腐食割れ)による乾燥機本体の致命的な損傷が発生して、補修ができずに更新する事態になりました。直接的な事故、災害にはなりませんでした。生産機会損失と大きな更新費用が生じました。1960 年代の粉粒体の連続式大規模乾燥では気流乾燥が主体でしたが、その後熱効率のよい流動層式乾燥機が上市され、新プラントに採用されました。新しく開発された主熱源に超低温スチームを使用する乾燥機は、熱効率が格段によかったため、詳しいチェックもせずに採用しました。運転開始後約

4ヶ月で乾燥機の胴にクラックが入り、製品漏れが起きてプラント停止を余儀なくされました。熱効率を高くしたいがための乾燥機内の高湿度運転と伝熱管に付着したPVCの熱分解による塩化水素の発生が環境面から見た直接的原因です。加えて乾燥機の材質がSCCに比較的弱いSUS304を採用していたことと、溶接線が長い複雑な構造だったことがSCCの発生を早めました。

竹内 : 先程、山岡さんから硫化水素の話が出ましたので、ご紹介したいのですが、安全研究会の有志でCCPSが発行した”Golden Rules & Key Principles”の翻訳に取り組んでいます。Golden Rule 3件の内の一つが硫化水素の危険に関するものです。今回の話題の中心は腐食ですが、硫化水素が存在する可能性がある場合は毒性の問題にも注意が必要です。硫化水素のGolden Ruleの翻訳はCCPSのホームページと安全研究会のホームページに掲載されています。

三平 : PVCの乾燥工程でもう一件の腐食トラブルを経験しました。流動層乾燥機では送風機とスチームヒーターを使って器内の多孔板下へ熱風を送るとともに、乾燥機の上部から排風機で湿度の上がった排風を大気へ放出しています。この排気系の配管が腐食によりひどく損傷し、一部に孔が開きました。運転初期の高湿度運転の影響が大きかったと思います。鉄板を巻いたダクト管なので、新規に製作して内面をエポキシ樹脂で塗装する形で更新しました。

司会 : 図2の事例はCUFの事例で、これは保温材下外面腐食(CUI: Corrosion Under Insulation)と同種の腐食です。CUIは外観からは確認ができないため、特に高経年プラントでは大きな脅威となっています。CUIの事例とその管理について皆さんのご経験をお聞かせください。

竹内 : この図2の場合、耐火材はコンクリートでした。コンクリートはアルカリ性で時間が経過する中性化する傾向があります。コンクリートがアルカリ性である間は内部の鉄は腐食しにくいですが、中性化すると鉄筋コンクリートの鉄筋もさびやすくなると言います。ある文献では、局所的なCUFは大気中のSO₂レベルが高い場合や、海洋環境で継続的または断続的に-4℃から121℃の範囲にさらされている時に発生しやすいとのこと。この事例の事故報告書ではコンクリートの修理が未熟な作業員によりなされていたことも指摘されていました。

林 : 外面腐食の管理は、日本では1989年に高圧ガス保安協会から外面腐食対策に関する報告書が発行される前から経年劣化の主要項目として社会的にも問題視されてきました。しかしながら検査の実施、特に大型の機器に対しては、足場の設置解体、断熱材の撤去復旧、前処理、重防食を含む塗装など付帯工事を含む費用が膨大で、プラント単位で対応するにはかなりの負担でした。認定事業者制度に伴う検査機会の減少で、検査時期に検査・工事が集中し、労働力や工程の制約もあり、より効果的な検査を実施していく必要から優先度を設定する管理システムが要求され、近年種々提案されており、例えば以下のような優れた管理のための指針があります。

- ・外面腐食対策ガイド, 日本プラントメンテナンス協会, 2010

- ・石油精製業及び石油化学工業における保温材下配管外面腐食(CUI)に関する維持管理ガイドライン, エンジニアリング協会, 2012

- ・Control of Corrosion Under Thermal Insulation and Fireproofing Materials-A System Approach, Standard Practice 0198-2010, Item No. 21084, NACE, 2010

経験では、多変量解析手法を用いた腐食要因の評価点数と影響度のリスク評価で、外面腐食検査の優先度設定を行い、修繕費の別枠として予算を確保していました。

飯濱 : CUIに類似の事例ですが、現役最後の年に苦い経験がありました。主原料タンクの直ぐ横をユーティリティ(消火設備を含む)用電源ケーブルが架空で設置してありまして、定修の点検項目としてケーブルラック耐火材を入れおいたのですが、作業時間に余裕があったため、ラックの支柱2本の耐火材を分解点検したところ、鋼材の支柱そのものが酷く腐食していて、錆落としと塗装のやりなおし程度では済まないことが判りました。急遽、両隣の2本も含め合計4本の支柱を定修期間ギリギリで建て直した、という騒ぎでした。工場が北陸地方の海岸近くであり、冬季に強い季節風のため潮風が当たるという、CUIには絶好の気象条件でして、このケーブルラックに限らず、工場の構造物の腐食にはずっと悩まされ続けていました。勤務していた会社のプロセス安全管理項目に「設備資産の健全性維持」は当然ありましたが、私が着任するまで、長い間他の案件が優先されていてケーブルラックの耐火材や支柱の点検まで手が回らなかったみたいです。今年1月に能登半島地震がありましたが、ケーブルラックを含め設備の被害は無かったと連絡があり、ホッとしました。

- 塩谷 : かなり以前は、保温材としてケイ酸カルシウムを使用していましたが、保温剤への侵入水分による溶出塩素と温度の影響により、ステンレス製機器の溶接部に SCC が生ずる事例が多発しました。対策として塩素含有量と吸水率が低い撥水パーライトの保温材に変更しました。変更後はこの問題は発生していないと記憶しています。
- 牛山 : 耐火被覆は、ストラクチャや塔のスカート部などを火災時などに保護するために施工しますが、昔は確かにコンクリートを巻き付けることが普通でした。しかし、近年はコンクリートより耐火成形材を使用することが多くなりました。施工性が良く、耐火性能も問題無いことから、構造材の防食塗装をしっかりとしていたら腐食問題もなく、非常に使い易くなっています。
- 木村 : 石油精製業及び石油化学工業における保温材下配管外面腐食(CUI)に関する維持管理ガイドラインについてはその作成にも携わりました。石油精製、石油化学プラント設備は建設後 30 年以上経過した高経年化設備が多く、漏洩事故が増加しています。これは老朽化等による設備機器・配管の損傷に起因し、その多くは配管外面の保温材下腐食(CUI)によることが統計で示唆されています。一方対策としては保温材を剥離して点検することが望まれますが、一つの工場で数十キロメートルに及ぶ保温配管を剥離・点検することは時間的にも費用的にも難しい状況にあります。このような状況の中で、各社、各様に管理手順等を設定して安全・安心を確保するように努力をしています。当初は、CUI 検査における基本手順として ①優先順位分け、②スクリーニング検査、③剥離箇所の特定、の 3 つを骨格とする基本手順(フロー)を想定しましたが、スクリーニング検査の精度の問題などから、わが国の多くの事業所では現実的には優先順位を決めてエリアごとに全面的な保温材剥離を実施して、問題のある個所の修復を行う手順が採用されています。また同ガイドラインは英語版も作成し、2010 年 1 月にこれに基づき韓国の KGS を訪問し韓国石油・化学における CUI 対応策協議、Kaohsiung/Taiwan の CPC, Kaohsiung Refinery を訪問し台湾石油・化学における CUI 対応策協議ならびにシンガポール Jurong Island Refinery の ExxonMobil を訪問しシンガポール石油・化学における CUI 対応策協議を実施するなど種々の情報交換を行っています。
- 司会 : 上記の図 1 と図 2 の事例以外の腐食や腐食防止対策でのご経験がありましたらお聞かせください。腐食防止対策については、材質の変更、設備の変更、運転条件の変更の事例がございましたら、お聞かせください。
- 林 : 裸配管と梁の接触部、小口径配管の上向き取り出し部、差圧式流量計のオリフィスの上流下流の圧力取出し導管なども配慮が必要です。特に高経年化に伴い、配管に直接溶接して支持するサポート部のサポート配管の内側の本管の外面部位が、シール不足で通気により腐食進行して漏えいに至った事例があります。裸配管と梁接触部はステンレス丸鋼などで接触部の水の滞留を防止し、オリフィス導管はステンレスでの更新や樹脂による重防食、小口径配管取り出し部は断熱材の撤去ができない部位のシールの強化と定期的な点検管理、先記サポート部はシールの確認と検査の実施で対応しました。
- 司会 : Beacon では腐食速度についての記述がありますが、腐食速度は機器類や配管類の余寿命予測においても活用されています。腐食速度の活用や注意すべき点はありますか。
- 牛山 : Beacon にはミリーインチという腐食速度が記載されておりましたが、あまり聞き慣れない表現ですね。日本では、金属の腐食速度は“mm/年”という単位で表すことが普通です。金属材料の選定の場合、0.125 mm/年以下の腐食速度であれば、使用上は問題ないとしていました。ただ、これは一般的な耐用年数 8 年という前提があり、近年のように何十年も使用する前提であれば、それに見合う腐食速度を考慮しておく必要があります。耐食材を選定するのももう一つ注意しておかねばならないのは、昔より、鋼材規格の成分管理が厳密になっているため、以前は耐食性に問題無かった材料が、最近は同じ規格でも耐食性が落ちる可能性もあることです。材質選定では事前にはしっかり耐食性試験をしておく必要があります。
- 林 : 腐食管理では、まず腐食の可能性の有無やリスクから管理対象を抽出します。次に劣化のパターンや網羅度、有効な検査手法を勘案して観測点の選定や検査方法を設定しますが、これらの検討では、API570 や JPI-8S-1、KHKS 0851 などの配管維持規格や検査規格があり、具体的な方法が詳細に記述されています。それらの付属書には、観測点とすべき部位の事例なども具体的に図示されていますので参考になると思います。さらに手間とコストがかかるのが管理の方法です。肉厚測定の結果から腐食速度を算出し、寿命予測と対策実施の判断、次回検査の計画までが行える台帳、記録用紙、P&I やスプール図などの効果的な管理システムが要求されます。寿命予

測の際に注意を要するのは、運転履歴との照合です。ストレスとなる運転要因の増減と腐食速度との比較検証がかかせません。直近 2 点での単純な予測では無くストレス要因との関係を基に予測することが必要です。

木村 : 腐食管理については内面腐食の管理が中心ですが、風が強い海岸に隣接する事業所では塩害による外面腐食に苦心している例があります。北海道苫小牧にある事業所では、塩害防止柵を設けて空中塩分の低減を図り腐食速度を半分程度に低下させることを実現しているとの報告を受けております。

司会 : Beacon では金属の腐食以外にも、ガスケットやOリングなど非金属部品の流体腐食も取り上げています。ガスケット、Oリングなど非金属部品の流体腐食に関するご経験とその対策についてお聞かせください。

塩谷 : Oリングの材質の選定には、日本バルカーから公開されている「各種エラストマーの耐性一覧表：https://www.seal.valqua.co.jp/seal/gasket_detail_tech/162/」を参考にしました。この表には多種の化学物質(酸やアルカリも含む)に対する 12 種類の合成ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴムなどの耐性が示されています。しかし、この表の但し書きにもあるようにここの耐性ランクはあくまでも目安であり、温度条件も限られています。実際の使用条件はより複雑であり、この表を鵜呑みにせず参考にとどめるべきでしょう。

飯濱 : 私は以前、フッ素系ゴムの開発等を行っていました。通常の渦巻きガスケットでは正しく締め付けようとすると、フランジの圧力とボルトサイズが大きくなってしまいますが、Oリングの場合はさほどの力を入れなくとも、Oリング溝にはまってシールすることができるため、非常に便利なシール部品です。しかし、対象の化学物質によっては膨潤の有無に違い生じ、場合によっては溶けて跡形もなくなってしまうこともありますので、Oリングの材質選定は慎重に行う必要があります。また、その耐性は温度条件によって大きな影響を受け、例えば、70~80℃では問題がない場合でも、120℃以上では一気に破壊が進む事例は数多くあります。材質選定にあたっては、実際の使用条件に合った確認試験を行う必要があります。

竹内 : Oリングの使用温度の話が出ましたが、スペースシャトル チャレンジャーの爆発事故ではOリングをその使用可能温度以下で使ったため、シール性が失われ、燃料漏れが発生し爆発に至ったと記憶しています。

飯濱 : フッ素系ゴムは高温用途には強いのですが、0℃以下では弾力が失われシール性能が著しく低下するので、低温用途には適しません。スペースシャトルチャレンジャーの事故は寒波襲来時に打ち上げを強行したことが背景にあると記憶しています。

司会 : その他、全体を通して今月後の Beacon で気づいた点はありますか。

頼 : 冒頭の塩谷さんの事故内容紹介で触れられていますが、図1の事例では会社の技術グループは配管の硫化腐食問題を十分に認識しており、一部の有志から全面肉厚測定又は配管更新の提案がなされ、直前の定期修繕でもその必要性がテーマに上った様ですが、結果的に見送られ事故に繋がってしまいました。先に私が紹介した硫黄タンクの事例でも漏洩リスク及びその対策としての開放点検による全面肉厚測定の必要性は事故のかなり前からテーマとして挙がっていましたが、トップが決断できずに事故に繋がり、その後タンクの開放、点検をしております。設備技術部門から上がってきた問題を運転管理、生産管理部門が如何に判断したのか、それをトップは何処まで把握しているのかが問題の本質にあるのではないかと思います。これは品質、環境を含めて全てに通じる問題だと思います。

司会 : 本日は「腐食」をテーマに皆さんから多くの事例やその管理についてお話を伺いました。また、日本においても腐食管理の参考となる様々なガイダンスが存在することがわかりました。化学プラントの健全性を維持し、化学物質の放出事故を防ぐために、今回の内容は読者の皆様の参考になるものと思います。ありがとうございました

キーワード: 硫化腐食、硫化水素、耐火材下外面腐食(CUF)、保温材下外面腐食(CUI)、内面腐食、定点測定、肉厚測定、浸炭腐食、応力腐食割れ(SCC)、バナジウムアタック、腐食速度、寿命予測、重防食、塩害、Oリング、材質選定

【談話室メンバー】

安喜 稔、飯濱 慶、今出 善久、上田 健夫、牛山 啓、木村 雄二、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、林 和弘、春山 豊、松井 悦郎、三平 忠宏、山岡 龍介、山本 一己、頼 昭一郎、