NH₄HS 環境における新防食設計手法の確立

鳥羽 和宏*, 川野 浩二*, 酒井 潤一**

* 出光エンジニアリング株式会社 技術部

** 早稲田大学 理工学術院

Development of a New Design for Corrosion Prevention in NH₄HS Environments

Kazuhiro Toba*, Koji Kawano* and Jun'ichi Sakai**

* Idemitsu Engineering Co., Ltd

** Faculty of Science and Engineering, Waseda University

NH₄HS corrosion has been a serious problem in oil refining plants. The corrosion rate dramatically increases over a certain concentration of NH₄HS. In high pressure plants such as hydrodesulfurization units which are operating in NH₄HS environments, leakage caused by corrosion could result in catastrophic disaster. Therefore, in the design phase, corrosion prevention techniques should be considered. In this study, a new design philosophy to prevent NH₄HS corrosion in a sour water environment was successfully developed based on simulation techniques.

Key words : NH₄HS, ammonium salts, design, sour water

1. 緒 言

1.1 背 景

石油精製装置では、原油からガソリン、ジェット燃料、灯油・軽油・重油等の石油製品を製造する過程で、原油中に含まれる硫黄化合物、窒素化合物といった不純物を除去する必要がある。そのため、水素化脱硫装置により硫黄化合物を H₂S に転換・除去し、製品中の硫黄分を低減させる。同時に窒素化合物から NH₃ が生成するため、脱硫装置の反応塔下流では、H₂S、NH₃ を含む流体が生成する。このような環境では、NH₄HS が生成し腐食環境が形成される。NH₄HS が高濃度で存在すると、炭素鋼だけでなく SUS316 ステンレス鋼においても急激に腐食が進行する。このために、水素化脱硫装置では、水注入により NH₄HS を希釈する対応をとっているが、熱交換器チューブ内では、不均一分散により局所的に高濃度となる場合がある。このように、潜在的に腐食の過酷度の高い機器には、チューブ材質に Alloy 825 などの高合金を採用する場合がある。更に、脱硫装置下流の廃水処理装置では、プロセス廃水から H₂S、NH₃ を除去するため、廃水ストリッパ塔頂系では高濃度の H₂S、NH₃ を含む腐食環境となる。

また、石油産業活性化センターの報告書によると、国内石油精製会社へのアンケート調査結果¹⁾では、NH₄HS 腐食環境での腐食モニタリングのニーズが最も高いことが分かっている。更に、近年欧米石油会社を中心に、NH₄HS による腐食に関する JIP (Joint Industrial Program) が形成され、コンソーシアムによる研究が行われている²⁾ことから、当腐食における業界での課題

は大きいことがうかがえる。

1.2 NH₄HS による腐食について

NH₄HS による腐食は、石油精製装置において水素化脱硫・分解装置、廃水処理装置で発生する腐食の一種で、H₂S、NH₃、H₂O を含む環境で発生する。Damin ら³⁾は、NH₄HS の濃度が 35 wt% を境にして、以下のように反応が変化すると推定している。

[] : 錯イオンを示す

この腐食は、濃度と流速の影響を大きく受ける。通常、H₂S 環境下では、Fig. 1 に示されるように、流体中の H₂S により材料表面は硫化鉄皮膜が形成され、これが防食皮膜の役割を果たす。但し、NH₄HS 環境で流速が高くなると、Fig. 2 のように硫化鉄皮膜は剥離、修復を繰り返し、減肉は進行していく。また、流速が低くても、35 wt% 以上の高濃度となると、(2) の反応式に示されるように、錯イオンを生成し、硫化鉄皮膜や金属表面を溶解させ、年間数 mm から数十 mm の減肉を引き起こす激しい腐食となる (Fig. 3) と推定されている。Damin ら³⁾が実施した実験結果によると、NH₄HS 濃度が 35 wt% 以上となると、炭素鋼だけでなく、SUS316 ステンレス鋼でも腐食速度が急激に増加することが示されている。但し、(2) の式にて示されている錯イオンの存在について確認はされておらず、この腐食機構については、推定の域を超えていない。また、石油業界では、20 年以上にわたり Damin らの実験結果を高濃度の NH₄HS 腐食環境での評価に使用しているにも関わらず、その具体的な実験手法などが示されていない。

また、実装置では、NH₄HS 環境が局所的にどの部位で濃縮するかを評価するための確立された手法がない。前述の Damin らのデータによるような挙動を示す場合、ある濃度を超えると腐食速度は急激に加速されるため、局

* 〒261-8501 千葉県美浜区中瀬 1-3 (1-3, Nakase, Mihama-ku, Chiba, 261-8501 Japan)

** 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of corrosion prevention of steels in sour environments.

Fig. 2 Schematic diagram of corrosion on steels in NH_4HS solution with high shear stress.

Fig. 3 Schematic diagram of corrosion on steels in highly concentrated NH_4HS solution.

部での濃度推定手法の確立が求められる。

1.3 高濃度 NH_4HS による腐食機構の解明検討

NH_4HS 環境での腐食を議論する際に、 NH_4HS が 35 wt% 以上となる環境において、腐食速度が急激に加速する現象が本当に起こり得るのか、また、 NH_4HS が 35 wt% 以上となる高濃度の環境では、どのような機構で腐食が進行するのかを明確にする必要がある。

そこで、著者らは、オートクレーブによる高濃度 NH_4HS 水溶液での浸漬試験を実施し、得られた腐食速度を Damin らのものと比較するとともに、試験後の溶液分析による腐食生成物の同定の結果から、腐食機構を解明した。

1.4 局所的に高濃度の NH_4HS が生成する機構解明

高濃度の NH_4HS 環境で激しく腐食が進行することが確認された場合においても、実装置の機器・配管のどの部位において高濃度の NH_4HS が形成されるのかが解明できなければ、設備の信頼性向上にはつながらない。そこで、水素化脱硫装置の下流設備である廃水ストリッパでの NH_4HS による腐食解析事例⁴⁾を基に、高濃度の NH_4HS が生成する機構を解明したので、その内容について述べる。

2. 実 験

2.1 腐食試験

試験片には炭素鋼 (JIS G 3101 SS400)、ステンレス鋼 (JIS G 4305 SUS316L) を用いた。試験溶液は、窒素雰囲気中で濃度調整したアンモニア水に硫化水素ガスを飽和させて、室温で NH_4HS 濃度を調整した。また、溶存酸素による影響を低減するために、試験溶液にはヒドラジンを添加した。これら試験溶液を、大気と接触させずに、窒素封入したオートクレーブに挿入し、90℃まで昇温し

た。試験濃度は 30, 39, 43 wt% の 3 条件とした。本試験溶液中に SS400 および SUS316L ステンレス鋼の試験片を 24 時間浸漬し、静置させ、重量減法を用いて腐食速度を測定した。

2.2 腐食生成物の分析

試験終了後、炭素鋼の腐食生成物を確認するため、試験片表面の EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 定性分析および X 線回折を行った。また、試験溶液の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを測定し、シミュレーションを用いた鉄系化合物の理論解析結果とのカーブフィッティング法により、試験溶液中の鉄系腐食生成物の存在形態を推定した。

3. 結 果

3.1 実験室試験による腐食速度に及ぼす NH_4HS 濃度の影響

Fig. 4 に炭素鋼および SUS316L ステンレス鋼の腐食速度の測定結果を示す⁵⁾。30 wt% 以上の NH_4HS 濃度では、流速がない環境でも炭素鋼は 10 mm/y 以上の腐食速度であった^{5), 6)}。ステンレス鋼も 40 wt% 付近の NH_4HS 濃度では約 3 mm/y の腐食速度で激しく腐食した。岩脇ら⁷⁾による 1 wt% および 7 wt% NH_4HS 濃度で測定した腐食速度と比較すると、高濃度 NH_4HS 環境は炭素鋼に対して激しい腐食性を有することが分かる。これらにより、高濃度 NH_4HS 環境では、Damin らの研究と同等の結果が得られた。

試験終了後の炭素鋼試験片には激しい減肉が確認され、表面には剥離しやすい腐食生成物が堆積していた。EDX 定性分析の結果、これら堆積物では S, Fe, O が検出され、X 線回折の結果、主に硫化鉄 (Fe_xS_y) が同定された。また、試験終了後の試験溶液は、いずれの濃度においても黒色沈殿物を有していた。43 wt% NH_4HS 濃度の試験溶液の XANES スペクトル解析の結果、黒色沈殿物を含む試験溶液中では、Fe は主にヘキサアンミン鉄イオン ($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) およびマグネタイト (Fe_3O_4) の状態で存在している可能性が示された。また、テトラアンミン鉄イオン ($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$)、ペンタアンミン鉄イオン

Fig. 4 Effect of NH_4HS concentration on corrosion for carbon steel and Type 316L SS.

($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$), 二硫化鉄 (FeS_2) の存在も示唆された。

以上の結果より、高濃度 NH_4HS 環境では、腐食生成物として、酸化鉄 (Fe_3O_4) や二硫化鉄 (FeS_2) といった固体成分のみならず、鉄のアンミン錯イオン ($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$) の存在が認められたことから、激しい腐食にはアンミン鉄イオンの生成が関与している可能性がある。

3.2 実装置での腐食状況

本研究にて解析を実施した装置は、水素化脱硫装置の下流設備である廃水処理装置である。当該装置は、水素化脱硫装置にて生成した H_2S , NH_3 を含む廃水から、 H_2S , NH_3 を除去し、水を再使用するために設置される。Fig. 5 に廃水処理装置の概略フローを示す。 H_2S , NH_3 を含む廃水は、廃水ストリッパに入り、再沸器にて塔内で加熱された後、 H_2S , NH_3 含有ガスは塔頂へ移行する。塔頂から出た高濃度の H_2S , NH_3 を含む水蒸気は、空冷式熱交換器にて冷却され、凝縮水の一部は系外に排出され、残りは再度廃水ストリッパに戻される。また、塔頂ガスは硫黄回収装置にて処理される。

腐食が発生したのは、廃水ストリッパ塔頂空冷式熱交換器チューブである。空冷式熱交換器のヘッダータイプは1パス、4段、チューブ材質はSUS316Lステンレス鋼である (Fig. 6)。当該熱交換器は、最下段チューブ (No. 4 チューブ) の下側に設置されているファンにより、熱交換器の下側から空気が送り込まれ、上側から排出される構造となっている。

腐食は空冷式熱交換器チューブにて発生した。激しい腐食は最下段チューブの出口部に集中していた。流体は熱交換器チューブ内では冷却されながら流れていくため、チューブ出口部の方が入口側よりも流体温度は低くなる。また、Fig. 6 に示すように、空冷式熱交換器の下側から冷媒である空気が入るため、最下段チューブにおいて最も流体温度が低くなっている。すなわち、腐食は温度の低い箇所でも顕著となった。但し、最下段チューブ

Fig. 6 Location of the corrosion in the air cooler.

Fig. 7 Visual observations of the corroded tube.

においても健全なチューブが存在していた。

また Fig. 7 のように、腐食したチューブでは、チューブの気相部となる上部で減肉が激しく金属光沢を認めたが、液相となる下部には黒色スケールに覆われており、減肉は軽微であった。液相部で認められた黒色スケールの成分は、硫化鉄であることが確認された。なお、気相部の最大腐食速度は 0.4 mm/y となった。

当該環境では、 H_2S , NH_3 が高濃度で存在する環境であり、塩化物、シアンなどの他の腐食性物質は検出下限以下であること、また、全面腐食の形態を呈していることから、腐食原因は NH_4HS によるものと推定した。更に、チューブ内流速は腐食が発生した出口側で 2.1 m/s と低く、Fig. 2 で示される高せん断応力を受けたエロージョン・コロージョンが要因となる可能性は低い。従って、当該部の腐食は、高濃度の NH_4HS が局所的に生成したことによる腐食と推定した。

3.3 実装置における腐食解析

3.3.1 液相 (プロセス水) での NH_4HS 濃縮挙動

当該空冷式熱交換器チューブの腐食から、気相部と液相部で明らかに腐食程度が異なっていたため、 NH_4HS 濃度に大きな違いがあると考えた。そこで、液相、気

Fig. 5 General flow of sour water stripper.

Fig. 8 Calculated chemical composition of the bulk water as a function of temperature according to the ionic model.

相における NH_4HS の挙動を、シミュレーション結果と実機の腐食状況を対比することにより解析した。液相での NH_4HS 濃度とはプロセス水に溶け込む NH_4HS 濃度を意味し、気相での NH_4HS 濃度とは気相側で凝縮する水中に溶け込む NH_4HS 濃度を意味する。

液相における各種イオン及び NH_4HS 濃度の温度との関係を Fig. 8 に示す。この液相の性状は、実装置においては、空冷式熱交換器チューブで凝縮した水、すなわちチューブの下部を流れている水の性状を意味する。この水は、下流のリフラックスドラムにおけるサンプル採取により分析を行い、性状を監視している。

解析には、電解質プロセスシミュレーション (OLI Stream Analyzer) を使用し、実装置の条件を基に計算を実施した。その結果、温度の低下とともに NH_4HS 濃度は上昇することが確認された。但し、熱交換器出口温度 88°C での NH_4HS 濃度は 10 wt% 以下であり、Damin のデータからも SUS316 ステンレス鋼は腐食しない環境となる。これは、チューブ下部の液相側

に腐食を認めていないことから、実装置においてもこの事実を説明することができた。

3.3.2 気相側の凝縮水中での NH_4HS 濃縮挙動

次に、気相側の凝縮水中での NH_4HS 濃度の解析を実施した。通常、汎用のシミュレーションツールを用いると、気液平衡計算を行うため気相、液相での性状が推定されるが、気相部チューブ内表面に凝縮する微量の水における気液平衡計算は実施していない。そこで、気相部チューブ内表面では、バルク流体での通常の気液平衡とは別の気液平衡が局所的に形成されていると仮定し、気相側の凝縮水中での NH_4HS 濃縮モデルを構築した。

Fig. 9 に、気相側の凝縮水中での NH_4HS 濃縮モデルの概念図を示す。気相部で凝縮する微量の液滴状の水あるいは薄い水膜における平衡を、平衡 II として、バルク流体での平衡 I と区別する。そこで、この平衡 II における計算を行い、微量の凝縮水中に溶け込む NH_4HS 濃度の変化を算出した。

Fig. 10 に本解析に使用したモデルを示す。まず、廃水ストリッパ塔頂ガスである流体 A において、熱交換器

Fig. 9 Plausible mechanism for high NH_4HS concentration in the condensed phase.

Fig. 10 Double equilibrium model for calculation of NH_4HS concentration in the condensed water in the vapor phase.

チューブの条件でフラッシュドラム 1 にて平衡計算させる。これは従来の設計手法にて実施したバルク流体での気液平衡計算である。流体 C はチューブ液相部の流体を意味し、通常この部分での NH_4HS 濃度を推定し腐食評価を実施する。Fig. 8 に示された NH_4HS 濃度は、流体 C における NH_4HS 濃度の温度による変化を示したものである。次に、気相部の流体である流体 B を、更にフラッシュドラム 2 にて平衡計算させる。ここで得られた液相流体 D が気相側で凝縮する微量の液滴状の水あるいは薄い水膜を示す。流体 D における NH_4HS 濃度の変化を算出した。

Fig. 11 に気相側の凝縮水中の各種イオン及び NH_4HS 濃度の温度による変化を示す。温度の低下に伴って NH_4HS 濃度は増加するが、温度低下に従って NH_4HS 濃度は上昇し続けることが確認された。従って、気相で局部的に凝縮する微量の水の NH_4HS 濃度は、温度が低下すると限りなく高濃度となることが本解析により確認された。

3.3.3 チューブ内流体及び管表面温度

これまでの検討により、温度が低下すると、局部的に気相側の凝縮水中において高濃度の NH_4HS 環境となることが推定された。そこで、空冷式熱交換器チューブのどの部位で凝縮水中の NH_4HS が高濃度となり、腐食が発生する環境となるかについて検討した。当該空冷式熱交換器ヘッダーは、1 パス、4 段タイプであり、各チューブのプロセス温度の分布を、熱交設計シミュレーションによって算出した。Fig. 12 は、各チューブの長手方向におけるプロセス温度の分布を示したものである。115℃で空冷式熱交換器入口に入った流体は、各チューブで冷却され、Fig. 12 のような温度勾配となる。空冷式熱交換器出口温度は、これら 4 段のチューブ出口流体合流後の温度として 88℃で管理されているが、最下段チューブの出口温度は 78℃となっており、管理値よりも下回っていることが確認された。なお、激しい腐食は最下段チューブ出口部の Fig. 12 に示した箇所に認められた。

また、腐食を認めた最下段チューブにおいて、外気温度を変化させた時の流体温度と管表面温度を算出した。Fig. 13 に示すように、外気温度の低下は、流体温度及び管表面温度に大きく影響することが確認された。

最下段チューブでも、激しい腐食を認めたチューブと

Fig. 11 Calculated chemical composition in the water droplet as a function of temperature according to the ionic model.

Fig. 12 Profile of process temperature in each tube row.

Fig. 13 Difference between process temperature and tube-wall temperature in the outlet of No. 4 tube row as a function of air temperature.

腐食が軽微であったチューブとが混在していた。設計上は同じ段であれば同じ温度とみなされているが、実運転では、ファンの稼動状態による風速の違いや流体分散不均一によって、場所により管表面温度は異なることが予想される。そこで、空冷式熱交換器チューブ外表面に熱伝対を設置し、温度測定を行った。減肉が激しかったチューブと軽微であったチューブに設置し、温度差を確認した。その結果、激しく腐食したチューブは、腐食が軽微であったチューブよりも温度が低くなっていた。具体的には、ファンの外側に位置するチューブは、内側に位置するチューブよりも腐食が激しく、管表面温度も低下していたことが分かった。これは、ファンの内側と外側で風速差が生じ、管表面温度に影響を与えたものと考えられる。

4. 考 察

4.1 NH_4HS 濃度と腐食速度の関係

NH_4HS は 35 wt% 以上の高濃度となると、流速などのせん断応力の影響を受けなくても激しく腐食することが、実験により確認できた。腐食速度については Damin ら研究結果と同等の値が得られた。また、高濃度となると錯イオン（アンミン鉄イオン）を形成し、激しく腐食させることが示唆された。

特に、SUS316 ステンレス鋼においては、

Fig. 14 Estimated corrosion rates in the condensed phase.

35 wt%を越えると急激に腐食速度が増加するため、局所的な濃縮も含めた NH_4HS の濃度管理は厳密に行う必要がある。

4.2 気相側凝縮水中における腐食速度の推定

腐食が発生したチューブにおける腐食速度の推定を行った。Fig. 14 に気相側凝縮水中及び液相部における NH_4HS 濃度の温度による変化を示す。3.3.1 及び 3.3.2 で述べたように気相側凝縮水では NH_4HS 濃度は温度低下とともに上昇し続けるが、プロセス水である液相ではある濃度で一定となり、実機において気相と液相では明らかに腐食環境が異なることがシミュレーションでの解析により確認された。更に、気相部での腐食速度を評価したところ、腐食試験により得られた NH_4HS 濃度と腐食速度の関係 (Fig. 6) から、Fig. 14 に示されるように、 NH_4HS 濃度が 35 wt% 以下では腐食速度は 0 mm/y, 39 wt% で 3 mm/y に達することが予測される。その時の温度は、腐食速度が 0 mm/y の時は 48°C 以上、腐食速度が 0~3 mm/y の時は 41~48°C、腐食速度が 3 mm/y に達する時の温度は 41°C となることが推定され、温度の影響を大きく受けることが示唆される。

4.3 管表面温度に影響する因子

今回実施した実機における管表面温度の測定の結果、同じ段のチューブにおいても、腐食が発生しているチューブと腐食が発生していないチューブで、大きな温度差があった。これは、ファンの位置により風速の分布が異なるため、管表面温度に大きく影響するためと考えられる。実際には、ファンの外側に位置するチューブは、中央部よりも温度が低下していたことが確認されている。

空冷式熱交換器の運転方法によっても、風速に大きく影響を与える。ルーバーの開度、ファンのピッチを変更することにより、風量は変化する。温度コントロールができる範囲でこれらを調整し、管表面温度を低下させないことが望ましい。

今回のように、外気温が管表面温度により大きく影響し、管表面温度のわずかな変化が腐食速度に大きく影響する場合、外気温の変化についても考慮する必要がある。ここで、年間の実装置における外気温の変化を確認した。Fig. 15 に示すように、時期によって大きく温度差があり、温度が低下した冬季に腐食は進行した可能性が高い。

空冷式熱交換器下部に内面に蒸気を通したヒータリングコイルを設置する場合がある。これは、チューブ内部流体の過冷却による製品の流動性低下や塩析出によるチューブ内部での詰まりなどを防止するためである。この機器の運用により、チューブに外表面にさらされる空気温度が上昇し、管表面温度の低下を防止する。特に、寒冷地で空冷式熱交換器を使用する場合は、本事例のようにチューブの過冷却による管表面温度の低下が、腐食環境にも大きく影響するため、ヒータリングコイルの適用は有効となる。

装置の稼働率が低下し、対象部位の流量が低下することにより、管表面温度の低下現象は発生しやすくなる。管表面温度の変化と装置の稼働状況の変化の関係を把握し、設計時に配慮することが必要と考えられる。

5. 新防食設計手法

本研究により得られた前述の結果から、 NH_4HS による腐食環境での新たな防食設計の観点として、以下の項目を導入することが有効であることが分かった。

(1) 気相凝縮水中での局所的な腐食性物質濃縮

通常、機器や配管の腐食環境評価を行うために、系としての腐食性物質の濃度を推定する。当該部では系全体の気液平衡計算により、液相での濃度を推定し腐食環境を評価する。ところが、実際には、気相での局所的な凝縮水生成による腐食性物質の濃縮により、バルクの液相とは腐食環境が大きく異なることから、気相凝縮水中での局所的な腐食性物質の濃縮を考慮することが有効である。

(2) 空冷式熱交換器のファンの位置による管表面温度への影響

通常、空冷式熱交換器の設計では、平均風速を使用し

Fig. 15 Outside air temperature of the present unit.

て冷却性能を評価する。しかし実際には、同じ段のチューブにおいても、ファンの外側における風速は高いと考えられる。この部分ではチューブ冷却効果が大きいことが、表面温度測定結果及び実際の腐食状況から確認された。従って、同じ段でも最も腐食環境が苛酷となる箇所はファン外側であることを配慮することが有効である。

(3) 空冷式熱交換器のファンの運転方法による管表面温度への影響

風速が高くなるにしたがって、管表面温度は低下するが、風速は、空冷式熱交換器の運転方法によっても調整可能である。ファンのピッチ変更やルーバーの角度変更によって、風速は大きく変化するため、防食対策としては有効な手段となる。

(4) 外気温の変化による管表面温度への影響

通常、空冷式熱交換器の設計には、冷却性能において最も厳しい条件としての、夏季での外気温度が使用される。しかし、腐食環境が最も厳しくなるのは外気温度が低下する冬季であることが分かった。よって、設計時には、夏季での条件のみではなく、冬季での外気温度も適用することが重要となる。

(5) ヒーティングコイル適用

4.3 で述べたように、通常この設備は、チューブの過冷却を防止する目的で設置されるが、 NH_4HS の腐食にも大きく影響することが、本研究により明らかになった。よって、このヒーティングコイルは、防食対策のためにも重要な設備となるため、設計当初から設置し、運用することが有効である。

(6) 装置の稼働状況

4.3 で述べたように、低稼働時の腐食環境が最も苛酷となるため、設計時には、対象装置の稼働率を把握した上で、特に最低稼働時の管表面温度を算出し、防食対策を施すことが必要となる。

6. 結 論

(1) 高濃度 NH_4HS 水溶液による実験及び廃水ストリッパー塔頂空冷式熱交換器チューブの腐食解析の結果、以下の事項が明らかとなった。

- (a) 35 wt% 以上の高濃度 NH_4HS 環境では、Damin らの研究結果と同様に、炭素鋼及び SUS316L ステンレス鋼で激しく腐食する。
- (b) また、高濃度 NH_4HS 環境では、高せん断応力を

うけなくても錯イオンを（アンミン鉄イオン）を形成して、激しく腐食する。

(2) 実機での腐食現象について、実運転データを用いた電解質プロセスシミュレーション及び熱交設計シミュレーションによる解析の結果、以下の事項が明らかとなった。

- (a) 空冷式熱交換器チューブの過冷却により、気相部では 35 wt% 以上の高濃度 NH_4HS 環境となり激しく腐食した。
- (b) 空冷式熱交換器出口温度は、各段チューブ出口合流部での温度を管理しているが、最下段チューブの流体温度は、出口管理温度よりも低下しており、管内表面温度は更に低下する。
- (c) 管内表面温度には風速、空気温度、装置稼働率が影響することが分かった。具体的には、空冷式熱交換器に設置されているファンの位置、ルーバー開度、ファンのピッチ、また、外気温度、ヒーティングコイル採用の有無が、大きく影響する。

本解析結果を基に、空冷式熱交換器チューブ気相部での NH_4HS による異常腐食を防止する新たな設計手法を確立した。従来の空冷式熱交換器の設計は、冷却性能を満足する点に主眼を置き、防食設計についてもバルク流体での検討にとどまっていたが、今後は、流体気相部での局所的な NH_4HS 濃縮挙動も配慮するようにした。なお、偏流あるいはデボジットを伴った局所的な液相での濃縮挙動については、まだ研究の余地がある。

参 考 文 献

- 1) 石油産業活性化センター報告書「石油精製設備のオンライン腐食モニタリング技術に関する調査報告書」（平成 15 年 3 月）、財団法人石油産業活性化センター。
- 2) R. Horvath, M. Cayard and R. Kane, Corrosion 2006, Paper No. 06576, NACE International (2006).
- 3) D. Damin and J. McCoy, Materials Performance, p.23, NACE International (1978).
- 4) K. Toba, K. Kawano, K. Yamamoto and Y. Arakawa, Corrosion 2005, Paper No. 05569, NACE International (2005).
- 5) H. Iwawaki and K. Toba, Proc. JSCE Materials and Environments 2005, p.57, JSCE (2005).
- 6) H. Iwawaki and K. Toba, Corrosion 2007, Paper No. 07576, NACE International (2007).
- 7) H. Iwawaki, JPI Proceedings, p.37 (1997).

(Manuscript received June 9, 2009;
in final form September 9, 2009)

要 旨

NH_4HS による腐食は、高濃度では異常な速さで進行する。特に、ある濃度を越えると急激に腐食が進行する特徴があり、局所的な過冷却なども考慮した、防食面からの機器の解析・設計が望まれる。特に当環境を含む水素化脱硫装置、水素化分解装置等高圧設備では、腐食漏洩により大事故に至る可能性があるため、設計段階での防食面の配慮が必要である。そこで、水素化脱硫装置付帯の廃水ストリッパーでの NH_4HS による腐食事例を基に、シミュレーションを適用した腐食解析を実施し問題を解決するとともに、防食設計の手法を確立したので、その内容を報告する。

キーワード 硫化水素アンモニウム、石油精製、サワー環境、設計