NH₄HS 環境での腐食に及ぼす流れの影響

鳥羽 和宏*, 阿蘇谷利光*, 川野 浩二*, 酒井 潤一**

* 出光エンジニアリング株式会社

** 早稲田大学 理工学術院

Analysis of Effect of Flow Condition on NH₄HS Corrosion

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

* Idemitsu Engineering Co., Ltd.

** Faculty of Science and Engineering, Waseda University

Effect of flow condition on NH₄HS corrosion was studied by analysis of a corroded elbow sample and computational simulation. The thickness of corrosion products film formed on the inner surface of the elbow was measured and chemical composition of the film was analyzed using EPMA (Electron Probe Micro Analysis). In addition, flow pattern prediction and CFD (Computational Fluid Dynamics) analyses were employed. The center of the outer radius of the elbow was preferentially corroded in the sampled elbow. The film on the outer radius of the elbow was thinner than the inner radius and contained less sulfur than the inner radius. Based on three CFD models, it was found that the liquid volume fraction increased in the center of the outer radius of the elbow. Thus, corroded area was consistent with the area of high liquid volume fraction. Furthermore, a calculated wall shear stress on the outer radius was much higher than the inner radius from CFD results. Therefore, it was concluded that a protective iron sulfide film could not be formed on the outer radius due to a high wall shear stress.

Key words : corrosion, NH₄HS, flow, CFD, flow regime, film

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、重油などの石油製品を製造する過程で、環境汚染防止のために各留分の油に含まれる硫黄化合物、窒素化合物を除去する必要がある。硫黄化合物や窒素化合物を含んだ原油は、常圧蒸留装置において沸点によって各留分に分けられる。この後、水素化脱硫装置によって、硫黄化合物を H₂S に転換し、製品中の硫黄化合物の濃度を低減させる。この装置では同時に窒素化合物も NH₃ に転換するため、反応塔下流では H₂S と NH₃ を含む流体が流れる。このような環境では NH₄HS の形態をとるアンモニウム塩が生成し、湿潤状態になると腐食環境が形成される。この NH₄HS を含有する流体は温度が低下すると固体の NH₄HS が析出し熱交換器伝熱管内での閉塞の問題が発生するため、これを防止するために洗浄水を注入している。このため、本装置では NH₄HS が存在するプロセスにおいて、湿潤状態での腐食は避けられない。

NH₄HS による腐食は、時によっては炭素鋼で年間数 mm から数十 mm といった腐食速度で進行する。流体中に H₂S が含まれるため、通常は鋼材内表面には硫化鉄の皮膜が形成され防食効果を発揮しているが、この防食皮膜が剥離あるいは溶解することによって、激しい腐食が発生すると考えられている。NH₄HS による腐食は、以下の機構により進行することが提案されている。

- (1) NH₄HS が 35 wt% 以上になると、錯イオンを生成し、硫化鉄皮膜や金属表面を溶解し減肉が進行^{1), 2)}
- (2) NH₄HS が 35 wt% 未満であっても、流体中のせん断応力が高いと硫化鉄皮膜が剥離・修復を繰り返し減肉が進行^{1), 3), 4)}

機構 (1) については、Damin ら¹⁾ の提案を定量的に裏付けるために、著者ら^{2), 5)} は高濃度 NH₄HS 環境での腐食試験と溶液分析により腐食機構を解明し、更に空冷式熱交換器伝熱管において、気相凝縮部で NH₄HS が濃縮する機構を明らかにした。ところが、(2) の機構については、水素化脱硫装置のリアクターエフルエント（反応塔下流）系において流れの影響を受けたと思われる著しい腐食が発生した事例が多数報告されているにも関わらず、その定量的な事象の解明がなされていないのが実情である。

そこで本研究では、内部流体の流れが NH₄HS の腐食にどのように影響するのかを解明することを目的として、NH₄HS 環境で腐食した配管エルボをサンプリングし、減肉分布の整理及び皮膜分析を行い、その結果を流動解析による流れの解析結果と併せて考察した。

1.2 装置の概要

調査配管は、重油水素化脱硫装置のリアクターエフルエント空冷式熱交換器出口配管のエルボからサンプリングした。Fig. 1 に当該系のシンプルフローを示す。本装置は、硫黄化合物、窒素化合物を含む重油を原料とし、水素と合流後加熱され、反応塔で水素化脱硫・脱窒素反応により H₂S と NH₃ を生成し、その後高温高压セパレーターでガスは上部より抜き出され、洗浄水が注入された後に空冷式熱交換器にて冷却される。ガス中には H₂S と NH₃ が含まれるため、洗浄水が注入された後は湿潤状態の NH₄HS 環境となる。空冷式熱交換器でガスの一部は凝縮されるため、対象配管内部流体は、H₂, H₂S, NH₃, H₂O、油軽質分及び微量の塩化物を含む気液二相流とな

* 〒261-8501 千葉市美浜区中瀬 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, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

Fig. 1 Simple flow diagram of reactor effluent stream in residue hydrosulfurization unit.

Table 1 Specification for sampled elbow.

Outside diameter	216.0mm
Original thickness	23.0mm
Material	JIS G3455 STS410 (carbon steel)
Operating temperature	66°C
Operating pressure	14.7MPaG

る。運転温度は 66°C，運転圧力は 14.7 MPaG である。空冷式熱交換器出口の低温高压セパレーターでの廃水中の各種成分濃度は，H₂S が 1.3 wt%，NH₃ が 1.3 wt% となっており，pH は 8.2 である。

調査配管は，空冷式熱交換器出口の垂直下降管につながる第一エルボである。配管仕様は，Table 1 に示されるように，サイズが 8B，Sch 160（外径 216.0 mm，肉厚 23.0 mm）であり，材質は JIS G3455 STS410（高压配管用炭素鋼鋼管）である。

2. 解析方法

2.1 腐食速度分布

超音波探傷試験による全面探傷検査により，配管の肉厚分布を算出し，当該配管の稼動時間と減肉量から算出した腐食速度の分布を求めた。

2.2 皮膜の分析

下降管及びエルボ内面を切断し，エルボ背側（Outer radius），腹側（Inner radius），直管部内面に付着している皮膜の厚さ測定を行い，腐食速度との関係を確認した。皮膜厚さの測定は，切断後樹脂埋めした配管断面を光学顕微鏡にて行った。更に，皮膜の組成を推定するために，断面方向の皮膜中の元素分布を EPMA（Electron Probe Micro Analysis）（日本電子（株）製，JXA-8230）にて測定し，皮膜を構成する化合物を同定するために XRD（X-ray Diffraction）分析（株式会社リガク製，Rint Rapid II）を実施した。サンプル採取箇所を Fig. 2 に示す。

2.3 流動解析

石油精製装置は，気液二相流の流動状態をフローパターン線図（Baker 線図や Fair 線図など）で評価した上で設計されてきた。当該部位の下降管のフローパターンを，

Fig. 2 Sampling position for scale analyses.

実運転ケースとガス流量低下ケースにて Fair 線図⁶⁾で評価すると，Fig. 3 に示すように Annular（環状流）領域となった。この流動状態は配管内表面が液相で覆われる形態をとり，防食上好ましいものである⁷⁾。しかしながら，フローパターン線図により評価可能な部位は水平・垂直配管部に限定されており，エルボのような複雑な流動状態を示す部位には適用できない。そこで，エルボにおける流れの状態を確かめるために流動解析を実施した。

解析対象範囲は，Fig. 4 に示すように空冷式熱交換器ヘッダー出口の下降管からエルボを含め，エルボ下流から 830 mm までとした。解析条件は実運転データから Table 2 のように設定し，解析ソフトは Fluent Ver. 6.3 を

Fig. 3 Flow regime on the vertical pipe⁶⁾.

Fig. 4 Piping layout and analyzed area.

使用した。ヘッダー内の液体の分散状態が不明であること、また、全てのフローパターンに対応可能な解析モデルはないため、配管入口における分散状態を想定し、各々の分散状態に適する二相流モデルを選択して解析を実施した。(A)液体がMist状に均一に流入するケースと、(B)液体がAnnular(環状流)状に流入するケースの2ケースに分け、(A)のMist状に流入するケースにおいては、更に2つの二相流モデルを適用して解析を行った。以下に各モデルの特徴を述べる。

(A) 液体がMist状に均一に流入するケース

(1) 液体側を離散した液滴として解析 (Discrete Phase Model)：連続相である気体側の流動をナビエ・ストーク方程式 (以下、NS 方程式と呼ぶ) で解くとともに、液体側は離散化された個々の液滴の軌跡を計算する。気体-液体間の相互作用は、液滴を球形と仮定し、球の抵抗係数をレイノルズ数の関数とした実験式⁸⁾ から算出する。気相側への運動量の移動はNS方程式中の生成項で考慮され、PSI-Cellモデル⁹⁾ で評価される。当該部位を流れる流体の液滴径分布は不明であるが、Rosin-Rammler分布関数において平均径1mm、分散度3.5と仮定した。本モデルのメッシュサイズは545,670セルとした。

(2) 液体側も連続相として解析 (Mixture Model)：気体側と液体側の流動を別々のNS方程式で解き、気相-液相間の相互作用は均一粒径の液滴として評価するモデルであり、汎用性は高いものの解析精度は低い。ここで液滴径を1mmに設定して解析した。本モデルのメッシュサイズは545,670セルとした。

(B) 液体がAnnular状に流入するケース

(3) 気体-液体間の界面形状を解析 (VOF (Volume of Fluid) model)：NS方程式において気体・液体の平均物性を使って流動を解き、気液界面の形状を各セルにおける気体(液体)の体積割合と気液の界面張力を考慮して解析した¹⁰⁾。本モデルでは、気液界面形状の解析精度がメッシュサイズに依存することから、配管内面近傍のメッシュ厚さを細かく(0.3mm)設定した。本モデルのメッシュサイズは1,865,430セルとした。

Fig. 5 Corrosion rate distribution in a sampled elbow.

3. 結 果

3.1 腐食速度分布

Fig. 5に、腐食したエルボの腐食速度の分布を示す。これより、エルボ背側(Outer radius)中央部近傍の狭い範囲に、腐食速度0.14~0.16 mm/yと最も高い腐食を認めた。この部分を中心に腐食は放射状に広がっていることが分かった。一方、エルボ腹側(Inner radius)や、エルボ前後の下降管や水平管での腐食速度は0~0.03 mm/yと軽微な腐食であった。

3.2 皮膜の分析

3.2.1 皮膜厚さ測定

Fig. 2に示した各部位のサンプルを採取し、内表面に付着している皮膜の厚さ及び配管の残肉厚を測定した結果を、Fig. 6に示す。縦軸の左側には皮膜の厚さ、右側には配管の残肉厚を表す。これより、腐食速度が高く残肉厚が小さいほど皮膜の厚さは小さい傾向があることが確認された。例えば、減肉が激しかったエルボ背側3Aと周方向の部位3B, 3Cを比較すると、腐食速度と皮膜厚さの良い相関関係が得られている。これらの結果より、減肉が軽微な箇所は厚い皮膜が残存していることが分かった。

3.2.2 皮膜組成分析

皮膜がどのような元素で構成されているのかを確認し、腐食速度の高い箇所と低い箇所では構成元素が異なる

Table 2 Condition for CFD analyses.

		Vapor	Liquid	Total
Mass fraction	[kg/kg]	0.766	0.234	1.000
Volume fraction	[m ³ /m ³]	0.993	0.007	1.000
Flow rate	[m ³ /h]	342.1	2.5	344.6
Velocity	[m/s]	-	-	4.2
Density	[kg/m ³]	21.4	882.2	-
Viscosity	[cp]	0.013	0.403	-
Surface tension	[dyne/cm]	-	61.5	-

Fig. 6 Film thickness on inner surface of the pipe and pipe wall thickness.

かどうかを調査した。エルボの周方向において皮膜の構成元素と腐食速度との関係を確認するために、Fig. 5 の3A, 3B, 3Cのサンプルにて断面EPMA分析を行った。結果をFig. 7~Fig. 9に示す。いずれの結果においても、皮膜は層状に形成され、Fe, S, Oから構成されており、硫化鉄だけでなく酸化鉄の存在も示唆された。また、腐食が激しい3A (Fig. 6)の皮膜構成元素には、3B, 3Cと比較してSの量が少なく、Oの量が多かった。エルボ腹側に形成された皮膜はポーラスであるにも関わらず厚みを持っており、剥離されずに残存していることが確認された。これらの皮膜がどのような腐食生成物で構成されているかを確認するために、各部位の皮膜のX線回折を行った。Table 3に腐食生成物から同定された物質をまとめた。皮膜厚さが薄い3Aからは、硫化物としてはPyrrhotite (Fe_{1-x}S), Pyrite (FeS_2), Troilite (FeS), α -Sulfur, 酸化物としてはMagnetite (Fe_3O_4)が同定された。皮膜厚さが中間程度の3Bからは、3Aに含まれるものに加えてGoethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)が同定された。皮膜厚さが最も厚い3Cからは、3Aに含まれるものに加えて硫化物としてMackinawite (FeS_{1-x}), 酸化物としてGoethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)が同定された。

3.3 流動解析

液体の流れ状態を解析した結果をモデルごとに示す。

3.3.1 Discrete Phase Model

Fig. 10にDiscrete Phase Modelで解析した配管内表面での液体の密度の分布を示す。Location cは、腐食速度が最も高かったエルボ背側の中央部を表す。View aはエルボ下流の水平管を底部から、View bはエルボ背側から見た液体密度分布を示す。これより、下降管では液体が内面に接触していないが、減肉が最も激しいエルボ背側の中央部において、液滴が集中し液体密度が高くなっていることが確認された。その後、水平管では液体の幅は広がり配管下部を流れていくことが示された。

3.3.2 Mixture Model

Fig. 11にMixture Modelで解析した配管内表面での液体体積分率の分布を示す。Location cは、腐食速度が最も高かったエルボ背側の中央部を表す。View aはエルボ下流の水平管を底部から

Fig. 7 EPMA mapping on the cross section of the film of position 3A.

Fig. 8 EPMA mapping on the cross section of the film of position 3B.

Fig. 9 EPMA mapping on the cross section of the film of position 3C.

Table 3 XRD analysis of corrosion products.

Location	Corrosion products	Film thickness (μm)
3A	S Magnetite (Fe_3O_4)	214
	M Pyrrhotite (Fe_{1-x}S), α -Sulfur	
	W Pyrite (FeS_2), Troilite (FeS),	
3B	S Magnetite (Fe_3O_4), α -Sulfur	372
	M Troilite (FeS),	
	W Pyrrhotite (Fe_{1-x}S), Pyrite (FeS_2), Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	
3C	S Pyrrhotite (Fe_{1-x}S), Pyrite (FeS_2), Troilite (FeS),	572
	M Magnetite (Fe_3O_4), α -Sulfur,	
	W Mackinawite (FeS_{1-x}), Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	

S:Strong M:Medium W:Weak

ら, View b はエルボ背側から見た液体割合分布を示す. 本モデルにおいても, 下降管では液体が内面に接触しておらず, 減肉が最も激しいエルボ背側の中央部において, 液体が集り液体密度が高くなっていることが確認された. その後, 水平管では Discrete Phase Model で見られた液体幅の広がりは見られず, 狭い範囲で液体が集まった状態で配管下部を流れていくことが示された.

3.3.3 VOF Model

Fig. 12 に VOF Model で解析した配管内表面での液体体積分率の分布を示す. Location c は, 腐食速度が最も高かったエルボ背側の中央部を表す. View a はエルボ下

Fig. 10 Liquid density on the inner surface of the pipe using discrete phase model.

Fig. 11 Liquid volume fraction on the inner surface of the pipe using mixture model.

流の水平管を底部から, View b はエルボ背側から見た液体割合分布を示す. 他のモデルと異なり, 下降管で液体が配管内表面と接触しており, 前項のフローパターン解析と同様に Annular 状態となることを示した. 下降管で Annular 領域となっているにも関わらず, エルボでは背側の中央部に液体が集まり, 減肉が最も激しい箇所において狭い範囲で液体が集まる特徴があることが見いだされた. Fig.13 に配管断面での液体体積分率を示す. 本モデルでは Discrete Phase Model, Mixture Model と異なり, 下降管では液体が内面に接触することが確認された. エルボでは他のモデルと同様にエルボ背側の中央部に液体が集中し, 液体密度が高くなっていることが確認

された. その後, 水平管では液体が配管下部を流れていくことが示された. 特に, Fig. 13 の④に示されるエルボの 3/4 の位置は減肉が最も激しかった箇所であるが, この部分で液体が狭い範囲で集中することが確認された. また, 配管断面での流速分布を Fig. 14 に示す. Annular 領域となっている下降管では液相である管内壁は流速が低くなっており, 気相である管中央部の流速は高くなっていることが示された. 腐食が激しかったエルボ背側中央の内壁部は液相となっているため, 流速は配管内部よりも低くなった.

以上の結果より, 下降管, エルボ, 水平管における解析結果を以下にまとめる.

・下降管

Discrete Phase Model と Mixture Model では液体が配管内面に接触していないが, VOF Model ではまだら状に接触しており, フローパターン線図における流動様式 (Annular 領域) と最も合致していることがわかる.

・エルボ

同一アングルの液体分布図を比較すると, いずれもエルボ外側の中間よりやや下流側で液体割合が高くなっており, 減肉が最も進行している位置と概ね一致している.

・水平管

いずれのモデルにおいても液体が下側に分離した状態を示すが, 液滴の軌跡を解析する Discrete Phase

Fig. 12 Liquid volume fraction on the inner surface of the pipe using VOF model.

Model では、配管内壁を球体が分岐して滑りながら移動する形態を示しており、他の 2 モデルとは異なっている。

以上より、配管内面における液体分布は、下降管および水平管部分ではモデルによる差が生じるが、エルボ部分については Fig. 15 に示されるようにほぼ同様な分布を示していることが分かる。

4. 考 察

4.1 腐食に及ぼす流れの影響

本研究での解析により、当該空冷式熱交換器を出た流体は下降管において Annular 領域となるが、エルボ背側中央部で液体が集中し、腐食に悪影響を及ぼしている可能性があることが示唆された。ところが、Fig. 14 の流速分布に示されたように、腐食が激しかったエルボ背側での流速は、腐食が軽微である腹側と比較して高くなかった。これは、当該流体が気液二相流でありエルボ背側には液体が集中するため、気相よりも流速が低くなるためである。よって、流速と腐食速度には相関関係が得られなかった。そこで、流体の動粘性係数、密度、流速を考慮したせん断応力の分布を解析した。Fig. 16 に VOF Model で求めたせん断応力の分布を示す。この結果によると、エルボ背側の方が腹側よりもせん断応力が高くなっていることが分かった。腹側のせん断応力が 1.5 Pa であるのに対して、背側は 34.5 Pa であり、背側はせん断応力が高いことにより防食皮膜が剥離しやすく、腹側よりも腐食が激しかった可能性があることが分かった。気液二相流において腐食に及ぼす流れの影響を評価する際には、せん断応力による評価が有効であることが見いだされた。なお、Fig. 16 でせん断応力が最も高い箇所は、エルボからやや下流の水平管に位置する。この現象を Fig. 17 に示す配管の中心断面の速度ベクトル分布にて確認した。同図から、エルボ腹側の気体流速が高くなっており、その流れがエルボ下流の水平配管底部に到達していることが分かる。その影響により当該部の液体流速が増加し、壁面でのせん断応力が高まっていると考えられる。但しこの部分に減肉は認められていないため、この

Fig. 13 Liquid volume fraction on the cross section of the pipe using VOF model.

Fig. 14 Flow velocity on the cross section of the pipe using VOF model.

Fig. 15 Comparison of liquid and vapor flow behavior by each model.

Fig. 16 Wall shear stress on the inner surface of the pipe using VOF model.

Fig. 17 Flow velocity vectors on the elbow and the downstream pipe using VOF model.

原因については今後の検討課題となる。

4.2 流れが皮膜に及ぼす影響

Table 3 の結果から、皮膜厚みが厚く腐食が軽微であった 3C については、3A, 3B と比較して皮膜中の S 量が多く含まれることが示された。また、3C の皮膜からのみ硫化鉄として Mackinawite (FeS_{1-x}) の存在が確認された。本環境では、安定な Pyrrhotite (Fe_{1-x}S), Pyrite (FeS_2), Troilite (FeS)^{11), 12), 13)} のほかに、準安定性物質である Mackinawite (FeS_{1-x}) が存在すると考えられる。Tewari ら¹⁴⁾ によると、湿潤 H_2S 環境での炭素鋼のエロージョンコロージョン試験において、試験環境で形成された Mackinawite (FeS_{1-x}) の皮膜は容易に損傷し剥離したが、あらかじめ形成させた Pyrite (FeS_2) と Pyrrhotite (Fe_{1-x}S) の皮膜には損傷が認められなかった。これより、Mackinawite (FeS_{1-x}) は、Pyrrhotite (Fe_{1-x}S) や Pyrite (FeS_2) と比較して、耐エロージョンコロージョン性に劣ることが確認されている。

このように、硫化鉄皮膜は安定であれば防食皮膜となり耐食性に寄与するが、Fig. 16 に示したように減肉が激しかったエルボ背側では、せん断応力が高いため Mackinawite (FeS_{1-x}) のような不安定な硫化鉄皮膜の剥離が進行し、運転中の硫化鉄皮膜の形成が追いつかなかったため、減肉が進展したものと推定される。

一方、エルボ腹側では硫化鉄皮膜がポーラスであり、

Mackinawite (FeS_{1-x}) の存在が確認されている。この部分はせん断応力が低いいため不安定な皮膜であっても剥離せずに残存し、減肉は軽微であったと推定される。

X 線回折結果より、当該環境にて想定される硫化鉄として Pyrite (FeS_2), Pyrrhotite (Fe_{1-x}S), Troilite (FeS), Mackinawite (FeS_{1-x}) の存在を確認した。また、当該部は H_2S を含む弱アルカリ性の湿潤環境であり、塩析出による詰まり防止のために注入する洗浄水には脱気水を使用している。本環境で生成される鉄酸化物は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは FeOOH , また Fe_3O_4 と推定されたが^{11), 12)}、これらの物質についても X 線回折によりその存在を明らかにした。

5. 結 言

実装置で NH_4HS により腐食した配管エルボの皮膜分析を実施し、流動解析を用いた流れ解析を行うことによって、内部流体の流れが NH_4HS の腐食に及ぼす影響について、以下の事項を明らかにした。

(1) NH_4HS 腐食環境で空冷式熱交換器下流の下降管のエルボ背側に優先的に認めた減肉は、下降管で形成された Annular (環状流) がエルボでは崩れ、背側中央部の狭い範囲に液体が集まるために生じた。

(2) エルボの背側と腹側におけるせん断応力を比較すると、エルボ腹側のせん断応力は 1.5 Pa であるのに対してエルボ背側は 34.5 Pa と高くなっていた。すなわち、エルボ背側では皮膜剥離に寄与することが示された。

(3) 減肉が激しい箇所は、減肉が軽微な箇所と比較して皮膜厚さが薄く、皮膜構成元素には S が少なく硫化鉄としての量が少ないことが確認された。せん断応力が高いエルボ背側では不安定な硫化鉄皮膜が剥離しやすく、防食皮膜としての存在が不十分であったと考えられる。

参 考 文 献

- 1) D. Damin and J. McCoy, *Materials Performance*, **12**, p.23, NACE International (1978).
- 2) K. Toba, K. Kawano and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 441 (2009).
- 3) R. Horvath, M. Cayard and R. Kane, Corrosion 2006, Paper No.06576, NACE International (2006).
- 4) M. Cayard, W. Giesbrecht, R. Horvath and R. Kane, Corrosion 2006, Paper No.06577, NACE International (2006).
- 5) K. Toba, K. Tanaka, H. Iwawaki and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 304 (2011).
- 6) J. R. Fair, *Petroleum Refiner*, **39** [2] 105 (1960).
- 7) E. Ehmke, Corrosion 75, Paper No.6, NACE International (1975).
- 8) W. W. Hagerty and J. F. Shea, *J. Applied Mechanics*, **22**, 509 (1955).
- 9) C. T. Crowe, M. P. Sharma and D. E. Stock, *J. Fluids Eng.*, **99**, 325 (1977).
- 10) C. W. Hirt and B. D. Nichols, *J. Comput. Physics*, **39**, 201 (1981).
- 11) R. J. BIERNAT and R. G. ROBINS, *Electrochimica Acta*, **17**, 1261 (1972).
- 12) M. Ueda, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 142 (1995).
- 13) A. G. Wikjort, T. E. Rummery, F. E. Doern and D. G. Owen, *Corrosion Science*, **20**, 651 (1980).
- 14) P. H. Tewari, M. G. Bailey and A. B. Campbell, *Corrosion Science*, **19**, 573 (1979).

(Manuscript received June 29, 2011; in final form October 13, 2011)

要 旨

NH_4HS による腐食に及ぼす内部流体の流れの影響を明らかにするために、実装置で腐食した配管エルボ内面の皮膜の解析を行い、併せてフローパターンや流動解析による流れの解析を行った。実機より採取したエルボは、背側中央部に最も激しい腐食を認めた。皮膜解析の結果、減肉が激しいエルボ背側は皮膜厚さが薄く、皮膜中の S 分が少ないことから安定な硫化鉄皮膜が形成されていないことが確認された。3 つのモデルを用いて流動解析を行った結果、気液二相流である当該内部流体は、いずれのモデルにおいてもエルボ背側の中央部に液体が集まることが判明した。これより腐食を認めた箇所と液が集中する箇所はほぼ一致した。また、エルボの背側と腹側のせん断応力を算出した結果、背側のせん断応力が高いことが示された。これらより、液体が集中しせん断応力の高いエルボ背側では硫化鉄皮膜を剥離しやすく、防食皮膜の形成が不十分であるために激しく腐食したことを明らかにした。

キーワード 腐食, NH_4HS , エルボ, 流動解析, せん断応力, 水素化精製装置