硫酸腐蝕に及ぼす流速の影響*

Strömungsgeschwindigkeit als besonderer Faktor bei der Schwefeläsure-Korrosion

H. W. van der Hoeven**

Werkstoffe u. Korrosion, Jahr. 6, Heft 2, 57~62 (1955) Februar

ある化学工程に必要な装置を設計建設するには処理液の濃度や温度の知識が必要である。一般には既往の文献から知ることができるが、新しい製法の場合には研究過程の資料に頼るだけで他には役に立つ数値は得られぬ場合がある。

腐蝕を考慮する場合材料の選択に当っては、各種の構造材料に腐蝕性物質がどう作用するか全般的な観念を持っている必要がある。これには濃度や温度の他に通気状況、流速、混入物、不純物等の副作用も大きく影響する。この方面では今までの資料はきわめて不完全な場合が多くまた多少の経験はあってもこれがすぐ役立つように取りまとめて表示されてはいない。

石油工業では硫酸による各種構成材料の腐蝕経過、特に流速や混合物、不純物等の影響が重要なことはいまさら説明もいらぬことである。

第1図 10%硫酸の油中の炭素鋼 25°C, 1週間

この報文は硫酸が濃度、温度、流速によっていかに各

種構成材料の腐蝕に変化を与えるかを定量的に実験室で調べたものである。

流速影響を調べた装置と測定方法

第1区は最初に見当をつける実験に使ったもので試験片をガラス管にガラスの棒とバネで取付けガラスの軸受で支え回転させるものである。25°C 重量10%の SO_3 を含む油中で比較したがこの簡単な方法でも明瞭な差がわかる。しかし 3 m/sec になると定量測定には適しない。

高速の試験には次のような条件が必要である。(1) 試験片の操作取付が簡単なこと。(2) 試験片の測定は重量でやること (3) 腐蝕量を少なくして短期間に限られた場所ですべての種類の試験ができること。

この考え方で2種の装置を工夫して相当期間使用しよい結果を得ている。第2区は 6 m/sec までの低速用で、径

第2図

の周速と同じことを確かめたので流速はストロボで回転数を求めて決めた。

計算では試験片の裏側は流速0で腐蝕されるものとした。この際は最大数 mm に過ぎない。

15 m/sec までの高速試験は金属軸受を使用し径100 mm 厚さ 2~3 mm の円板とシテフロン (径 35 mm) の環で挟みハステロイ B のボルトで締付けた(第3図)。従って露出表面は 145 cm^2 となる。6~7 l の容器(第4図)に

* 訳者 花田政明 日本防蝕工業株式会社

** N. V. Bataafsche De Petroleum Maatschappij

第3図

第4図 高流速用試験装置の容器

8枚の板を立てて液の連れ回りを防いだ。表面と液の比は $2.5\text{m}^2/\text{m}^3$ である。

容器と邪魔板はプレキシグラスを用いた。大抵はこれで差支えないが強アルカリにはカルベートのような渗透補強炭素がよい。装置は油槽で定温に保つようにした。(第5図)

流速は円板の回転数から出すので正確でないが実際のものでも乱流を伴うのでその程度は似たようなものになると考えられる。腐蝕は円板の内方も外方も似たようなものである。第6図はその一例として18-18-4 ステンレスが12.5 m/sec で塩素と SO_2 で汚れ薄められた硫酸による腐蝕を示す。

第5図

第6図 陽極とケーブルとの接続部の詳細図

炭素鋼の流速による腐蝕変化実験

0.2% C の試験結果流速0の場合を第7図に示す。試験片は各条件4個宛で1週間の結果を mm/年 に換算し

第7図 流速0の時の酸濃度と温度が腐蝕に及ぼす影響

た。従って実際の数値より大きくなっていると考える。温度の影響はよくでている。特に注意に値するのは80%以上で 25°C~40°C の場合 60°C で 96~98% の場合は炭素鋼でも経済的に使用可能なことである。

第8図 25°C で酸濃度と流速が腐蝕に及ぼす影響

第8図は 25°C の各種濃度に対する流速による変化を示す。流速 0 の時と似たような傾向を示しているのは面白い。

第9図 60°C で酸濃度と流速が腐蝕に及ぼす影響

第10図 75%, 25°C 硫酸による侵蝕度と流速の関係

第9図は 60°C の場合を示し 75~85% の時特に激しく腐蝕することを示している。流速が増すとこの傾向は更に増すようである。第10図は 25°C, 75% 硫酸の場合を示す。

そこで腐蝕の速さの差は腐蝕成生物に関係すると思われるのでこの関係を知るために 75% 硫酸, 60°C の実験をやった。第11図に示すように流速 0 では時間と共に変化する関係が $2.6 A = t^{0.68}$ (A : 腐蝕量 g/m^2 , t : min) となった。従って腐蝕速度は $dA/dt = 0.68 A/t$ つまり実測値の約 $2/3$ がその時の腐蝕速度となる。

第11図 75%, 60°C 硫酸による腐蝕量と実験期間の関係

何がこの腐蝕速度の変化を左右するかが問題であるが、(1) 金属表面にあるフィルムができて変るのか (2) 腐蝕成生物に関係するのか (3) この両者の総合影響かということが考えられる。鉄片を硫酸に浸すと激しく反応して水素の泡を出す、濃度によって、数秒~数分後にはこれがなくなる。しかし鉄が完全に受働態化したのでは決してない。腐蝕の進行に伴い硫酸鉄が増加し特に金属表面近くの腐蝕を左右する液の層ではその濃度は硫

第12図 75%, 60°C の硫酸の侵蝕度に対する $FeSO_4$ 濃度の影響

第13図 定期的に液を更新した場合の侵蝕度

酸鉄の供給(腐蝕速度)と損失(拡散)の速度の関係で決まる。最初から硫酸鉄の濃度をある限度まで高めて置くと腐蝕速度は著しく低下する。(第12図に示す)しかし時間経過によっても変化することは第13図のように液を週5回取換えたものと取換えないものと比較した実験で確かめられた。更に深く量的に液の表面にできる膜の拡散の様子を明らかにするにはもっと徹底した実験が必要である。

Al-Ni-青銅の腐蝕実験

以上で高温高速では濃硫酸でも炭素鋼が腐蝕されて使用に適さぬことは判明したが、なお Al-Ni-青銅の実験を少し述べて置く。第14図がその一部を示し Al-Ni-青銅を使用可能な濃度、温度、流速の範囲を図示したものである。流速が腐蝕に及ぼす程度は炭素鋼に比べて遥かに低いが無視することはできない。例えば 65% の硫酸 85°C で流速 3 m/sec なら年間 0.1 mm の腐蝕であるが、115°C で 2~3 m/sec なら年間 1.0 mm に達し、流速 0 なら 133°C でこの値になる。流速の影響は少いが高温になると 2~3 m/sec でははっきり現われてくる。

使用限界近くでは流速のある時が流速のない時に比べてずっときびしい。例えば 85°C で 70% の硫酸には使用可能。80% でも流速 0 なら問題はないが 2~3 m/sec では相当の腐蝕が生ずる。

今まで述べた実験は金属の表面が一樣に食われるもの

第14図 圧延 Al-Ni-青銅の腐蝕試験

としているが実際は必ずしもそうは限らない。点蝕や結晶境界腐蝕もある。これには種々の流速での実験を試みる必要がある。

Al-Ni-青銅の組織は2相からなり腐蝕は主として連続した網状組織に生ずる。これが深く金属内部に喰い込み、金属の結合力を失わせる。従って重量変化以上に激しい影響を金属の寿命に与える。圧延材ではこの組織が細かいので腐蝕は表面一様になる。(第15図、第16図として実例の写真があるが省略した)

以上できるだけ実際に近い実験室の実験によって石油工業に使用する材料が経済的に使用に耐えるか否かの判定を従来の静止液中の実験よりも遥かに実際に近づけるようにした次第である。

最後にこの研究の発表を許可された Koninklijke/Shell 研究所(アムステルダム)と共同研究者 Versteeg 氏に、深甚の感謝を捧げる。

質疑応答

1) 77%の硫酸を鉄製タンクに入れている例もあるがの問に対し 75% で実験したのは他の系列と揃えただけであるいは 78% を超すと急激に腐蝕が増すのかも知れない。

2) 抑制剤を併用した実験は実施していない。

3) 水素発生のおきる腐蝕は初期に認められて次第に一樣に弱まってきて認められなくなる。SO₂の発生は認められなかった。