

T-39 湿性硫化物腐食 湿潤硫化水素腐食

1. 概要

原油中には硫黄化合物、塩素化合物、窒素化合物等の不純物が微量含まれる。石油精製プラントの精製プロセスの蒸留、分解過程では、これらの不純物が加水分解し、活性な硫化水素（ H_2S ）、塩化水素（ HCl ）、アンモニアなどを発生する。湿性硫化物腐食は、湿潤状態にさらされる比較的低温部での硫化水素による腐食を意味する。

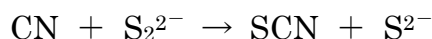
2. 損傷を受ける材料

炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼

3. 損傷機構、事例、対策

石油精製プラントの流動接触分解（FCC : fluid catalytic cracking）装置
原油の常圧蒸留塔塔頂部、モノエタノールアミン（MEA）水溶液による硫化水素ガスの吸収除去系、水素化脱硫装置等で生じる腐食である。

硫化水素は純水に溶解すると、一部が HS^- と H^+ とに解離して弱酸性を示す。炭素鋼はこの溶液中で腐食されるが、腐食生成物の硫化鉄が保護性のある皮膜を形成するため腐食は抑制されていく。しかし、この硫化水素を含む水溶液中の腐食は共存物質の影響を受ける。共存物質の影響により硫化水素の溶解度が増したり、カソード反応種が変わったり、あるいは皮膜の保護性が悪くなるなどの現象を伴う。たとえば、FCC のサワーウォーターストリッパーの塔頂コンデンサーでは硫化水素とシアンが共存しているが、この環境での腐食は特に激しく、ステンレス鋼でも腐食されることがある。これは腐食生成物の硫化鉄がシアンと反応してシアン錯体を作って溶解し、皮膜の保護性がなくなるためと考えられている。防食対策として、ポリサルファイドを注入し、シアンを不活性化する方法がある。



常圧蒸留塔塔頂部では、原油の加熱で発生した塩化水素と硫化水素の両方の腐食が問題になる。この防止対策として、塩化水素の発生量を減らすための原油脱塩処理や加熱炉上流への苛性ソーダ注入とともに、塔頂系でのアミン系インヒビター添加あるいはアンモニア注入による pH 制御などが行われる。pH は通常 5.5～7.0 に保つが、これは pH が 7 以上になると、図 1 に示すように、硫化水素による腐食が早くなるためである。その理由は、硫化水素が NH_4HS を

作り液中の HS^- が増え、これがカソード反応に寄与するため、あるいは皮膜の保護性が低下するためと考えられている。MEA 系の装置の材料は炭素鋼、ステンレス鋼が中心であるが、炭素鋼の腐食と応力腐食割れが問題になる。防止対策として、硫化水素などの酸性ガスと MEA のモル比を 0.35 以下に抑えるように運転することが行われている。

湿潤な硫化水素を含む環境では、硫化水素による腐食によって発生した水素が硫化水素の被毒効果によって多量に鉄鋼材料中に吸収される。その結果、吸収された水素が非金属介在物などの部分でガス化し、生成した水素ガスの圧力によって、図 2 に示すような階段状の割れや板表面にふくれを生じる（水素誘起割れ）。また引張応力がある場合には、応力と垂直方向に割れが入る硫化物応力腐食割れが生じる。この割れは強度の高い材料ほど生じやすい。水素誘起割れや硫化物応力腐食割れは、特に低温、低 pH で生じやすいため、水素化脱硫装置などで問題となる。

硫化物応力腐食割れの発生が危惧される場合は、鉄鋼材料の硬度を HRC22 以下にすることが推奨される。水素誘起割れに対しては、硫黄含有量を低減した材料、金属介在物の形態を制御した材料、Cu を添加した材料等の耐水素誘起割れ鋼やステンレス鋼の内張りなどが使用される。

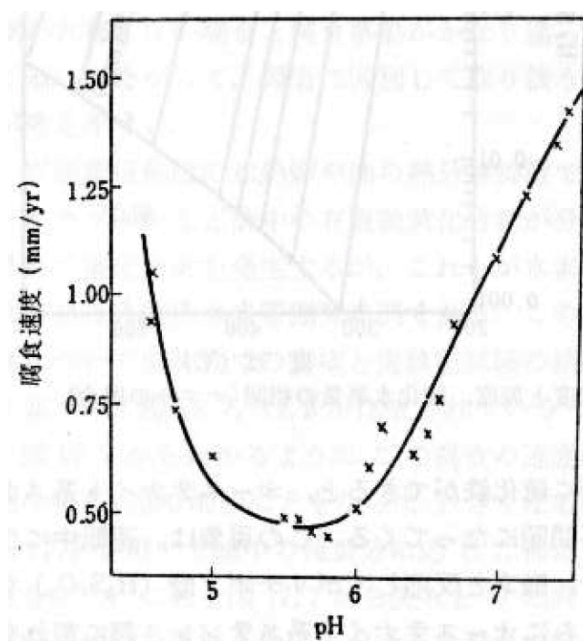


図 1. 硫化水素を含む水溶液をアンモニアで pH 調整した場合の腐食速度の変化¹⁾

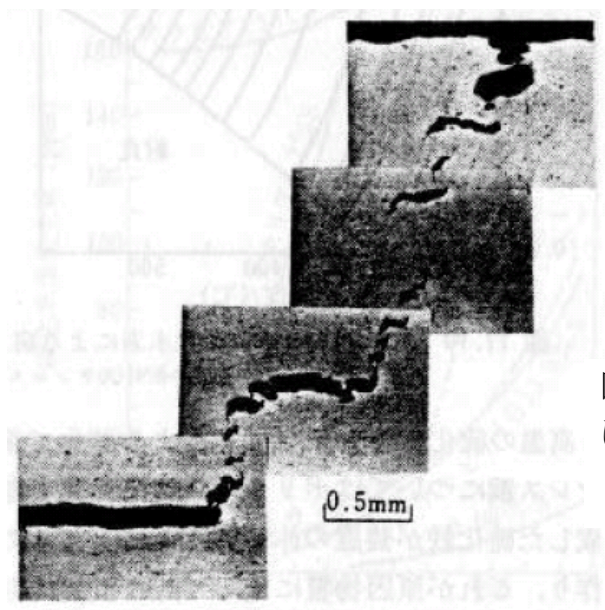


図2. 湿潤な硫化水素環境で炭素鋼に生じた水素誘起割れ¹⁾

4. 参考文献

- 1) 防食技術便覧：編集（社）腐食防食協会、発行日刊工業新聞社（昭和 61 年）