

T-43 湿性塩化物腐食

湿潤 HCl-H₂S 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、塩酸 (HCl)、硫化水素 (H₂S) を生じて腐食性をおびる。なお、HCl、H₂S の鉄に対する循環的腐食作用により HCl が消費されず、極わずかの HCl の存在でも腐食は著しく進行する。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 ステンレス鋼

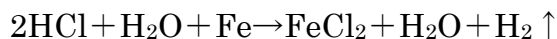
3. 損傷機構、事例、対策

石油精製プラントの常圧蒸留装置で生じる腐食である。石油精製プラントでは、原油からガソリン、灯油、軽油などの石油製品を生産するが、原油中に少量不純物として含まれる硫黄化合物、塩素化合物、窒素化合物、有機酸（ナフテン酸）が、精製プロセスでの蒸留、分解などの過程で加水分解し、活性な硫化水素 (H₂S)、塩化水素 (HCl)、アンモニア等となる。

石油精製プラントの常圧蒸留装置は、原油を沸点留分により LPG、ナフサ、灯油、軽油、常圧残渣油に分離する。塔底の温度は 350～380℃であるが、塔頂では 50～100℃で、順次沸点にあった留分を得る。

ところで、常圧蒸留等塔頂部およびオーバヘッド系で、冷却されるとナフサおよび水蒸気が凝縮を開始する。水蒸気が最初に液化する個所（露点付近）では、少量の水に対して多量の塩化水素 (HCl) が溶解するため、pH は 1～3 の範囲に低下し、腐食の程度が激しくなる。この問題は、流体温度が露点以上の場合でも、熱交換器チューブでのショック凝縮による腐食として生じるので注意を払わなければならない。ここでは、炭素鋼はもとよりステンレス鋼でさえも孔食とともに応力腐食割れを発生しやすい。対策として、中和剤としてアンモニア (NH₃) が使用される。

特殊な腐食挙動として、HCl、H₂S の鉄に対する循環的腐食作用がある。循環作用により、HCl が消費されず、極わずかの HCl の存在でも腐食が著しく進行する現象であり、次式により表される。



これらの式で表されるように、Fe と反応した HCl が H_2S の作用により、再び HCl になり、新たに、また Fe と反応するという循環を繰り返す。この反応の結果、全面的に腐食が進むというよりも部分的に HCl が再生された個所のみが腐食し、孔食、あるいはデポジットアタック(付着物下腐食)などの局部腐食を発生することが多い。

対策としては、アンモニアによる中和処理、アミン系防食材、ソーダの注入などが行われている。この際、塔内で生成する中和生成塩を系外に取り出すことが難しいため、チューブの閉塞や二次的な腐食を引き起こす可能性もあるので、中和剤の選定には注意を要する。管理値としては、オーバーヘッドレシーバー凝縮水で管理し、pHは 6 ± 0.5 程度、塩化物イオンは 20ppm 以下が望ましい。

4. 参考文献

1) 腐食・防食ハンドブック：編集（社）腐食防食協会、発行丸善株式会社（平成12年）p685