

T-45 水硫化アンモニウム腐食

Ammonium Bisulfide Corrosion (Alkaline Sour Water)

概要

水硫化アンモニウム (NH_4SH) によって生じる腐食であり、流速が速い場合は、エロージョン・コロージョンとなる。実際の設備では、水素化プロセスでの反応塔エフエルエント系やアルカリサワー環境の装置で生じる。過去のいくつかの大きな破壊は反応塔エフエルエント系における局部腐食として発生している。

T-45-1 損傷の種類

- (a) 水素化プロセスでの反応塔エフエルエント系やアルカリサワー環境の装置で起こる激しい腐食。
- (b) 過去のいくつかの大きな破壊は水素化プロセスでの反応塔エフエルエント系における局部腐食として発生する。

T-45-2 影響を受ける材料

- (a) 炭素鋼は低耐食性である。
- (b) 水硫化アンモニウム濃度・流速にもよるが、300 シリーズステンレス、二相系ステンレス、アルミ合金、ニッケル基合金は耐食性がある。

T-45-3 主な要因

- (a) NH_4HS 濃度、流速、局所的乱流、pH、温度、合金組成、流れの分散具合が主要因。
- (b) NH_4HS 濃度・流速の増加に応じて腐食が促進する。通常、2wt%以下の溶液では腐食しないが 2wt%以上では急激に促進される。
- (c) 水素プロセス反応塔、FCC 反応塔、コーカー装置での加熱炉において、フィード中の窒素はアンモニアとなり、それが H_2S と反応し、水流かアンモニア (NH_4HS) が生成する。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ 濃度にもよるが、反応塔エフエルエント系では 66°C以下で NH_4HS が気相から分離して析出し、洗浄水によって流されない限り、堆積・閉鎖の原因となる。
- (d) NH_4HS 塩が付着すると付着物下腐食・堆積を引き起こす。
- (e) 水素化处理反応塔エフエルエント系に注入する洗浄水における酸素や鉄は腐食・堆積を促進する。
- (f) コーカークラスプラント、サワー環境ストリッパーオーバーヘッド、流動触媒分解装置 (FCC) ガスプラントではシアン化物の存在により保護性硫化物皮膜が壊れるため著しく腐食する。

T-45-4 影響を受ける装置・備品

- (a) 水素化处理装置
 - i) 49°C~66°Cまで温度が下がると NH_4HS 塩が反応塔エフエルエント系で析出する。
 - ii) 堆積・流速により腐食が促進される。
 - iii) 空冷熱交換器のヘッダーボックス
 - iv) 熱交換チューブ、空冷熱交換器の注入・排出部
 - v) 反応塔エフエルエント系の分離槽の出入り口配管。
 - vi) 反応塔エフエルエント系の分離槽よりのサワー水の引き出し配管、ここではフラッシュが起こり制御バルブの下流でひどいエロージョンコロージョンを引き起こす。

- vii) 高压分離槽からの蒸気通路。
- viii) サワーウォーターを含んでしまう反応塔エフェルエント系リアクター流水分留からの炭化水素通路。
- ix) ストリッパー塔頂系のサワー水の箇所

(b) FCC 装置

NH₄HS 濃度は通常 2%以下だが、高流速・シアン化物の存在により保護性硫化鉄スケールを除去してしまう。

(c) サワー環境ストリッパー (SWS)

ストリッパーオーバーヘッド配管やコンデンサー、アキミューレーター、リフラックス配管などで NH₄HS 濃化、シアン化物の存在する部位。

(d) アミン装置

運転状況にもよるが、再生塔オーバーヘッド、リフラックス配管で NH₄HS 濃縮部が存在する部位。

(e) ディレードコーカー

精留塔のガス濃縮プラント下流部では NH₄HS 濃縮部が存在する。

T-45-5 現象・損傷形態

- (a) 水流化アンモニウムが 2wt%以上の流れが変わったところや、乱流域の炭素鋼でかなりの局部腐食速度の可能性を伴う、全面減肉が起こる。
- (b) 低流速では析出して堆積した NH₄HS を溶解するのに十分な水がなければ付着物下腐食としての局部腐食が起こる。
- (c) 熱交換器では汚れにより閉塞するため、熱伝達性能低下を起こす。
- (d) 伸銅配管などの銅合金は NH₄HS により急速に腐食する。

T-45-6 防食・緩和

- (a) つり合いの取れた設計が必要で、対称バランスヘッダーにて、分岐水については空冷交換機の出入り口に注入する。
- (b) 運転状況の変化の際には、流速と設計に気を使うべきである。特に NH₄HS 濃度が 2wt%を越えるところや 8wt%に達するところを考慮すべきである。
- (c) 炭素鋼の場合、石油業界のガイドラインに沿って流速を 10~20fps に維持すべきである。炭素鋼では NH₄HS 濃度が 8wt%以上で腐食速度が高くなる。
- (d) NH₄HS 濃度にもよるが流速が 20fps 以上では耐食合金 (825 合金、二相系ステンレス) を使用すべきである。
- (e) 適切な設計と低酸素の洗浄水注入の維持によって NH₄HS 塩を薄めるために、十分な量の余剰水が残るようにすべきである。適切な注入ノズルスプレイとそれに合う金属を用いなくてはならない。
- (f) SWS のオーバーヘッドコンデンサーではチタン、C276 合金が使われている。
- (g) アルミ製熱交換器チューブはエロージョンコロージョンに対し著しく感受性が高い。

T-45-7 検査・モニタリング

- (a) プロセスエンジニア、材料・腐食エンジニアによる情報をもとに、特定の場所における損傷部位を決定するとともに設計段階で考慮すべきである。サンプリング採取、計算によって水硫化アンモニウムの濃度も予測すべきである。
- (b) 頻繁な UT スキャンや RT により厚さや低流速域を観察すべきである。
- (c) UT で高濃度 NH₄HS の制御弁下流を検査する。
- (d) EC で非磁性空冷熱交換器チューブを検査する。
- (e) 適切な運転を行うために水注入設備、流量をモニタリングする。

T-45-8 関連事項

エロージョン・エロージョンコロージョン

T-45-9 補足資料

(1) K_p 値と管内流速による腐食の推定

油中のSと窒素は脱硫塔反応塔内でそれぞれ硫化水素とアンモニアに変換され、これらが気相反応で水硫化アンモニウム (NH_4SH) を生成・析出する。したがって、運転中の NH_4SH 生成の指標となる $K_p(\text{NH}_3\text{mol}\% \times \text{H}_2\text{S mol}\%)$ の値と管内流速の関係で、腐食の有無を整理することが出来る。

図1は、 K_p 値と管内流速の関係で、腐食の有無を整理した図であり、●は満足できる腐食の程度であり、▲は満足できない腐食を示している。 $K_p < 0.07$ では流速の大小に係わらず腐食は発生しないが、 K_p の増加に伴い損傷が起きはじめ、0.5 以上では腐食事例が多く発生している。 K_p 値が 0.5 未満で、流速 15~20ft/s が腐食を防止するための指標となる。

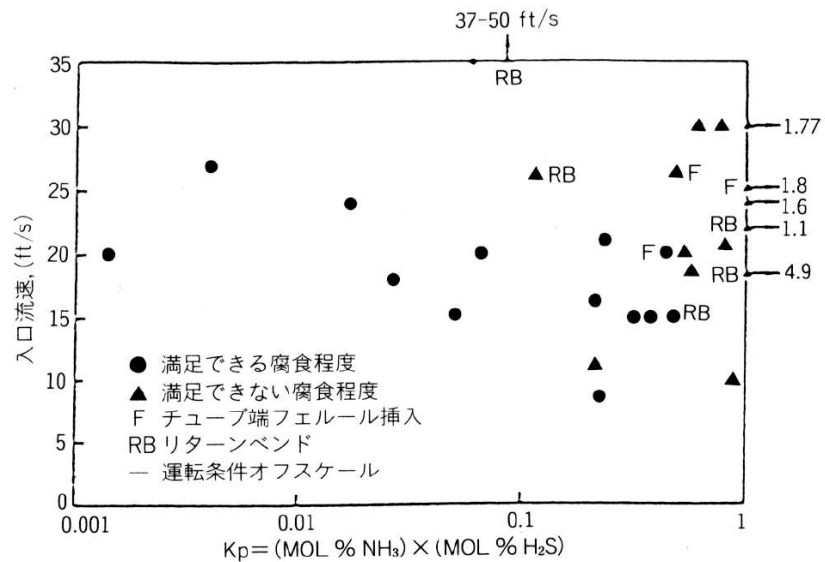


図1. 空冷式熱交換器の炭素鋼チューブの腐食状況¹⁾

(2) 反応塔エフルエント系の損傷事例

エフルエント系空気冷却器の炭素鋼製チューブの入口側の管端部の腐食が報告されている。管端部は水流の流れが乱れるため、エロージョン・コロージョンにより減肉しやすい。その対策として、管端部には図2に示すようなフェルール（保護管）を挿入する。

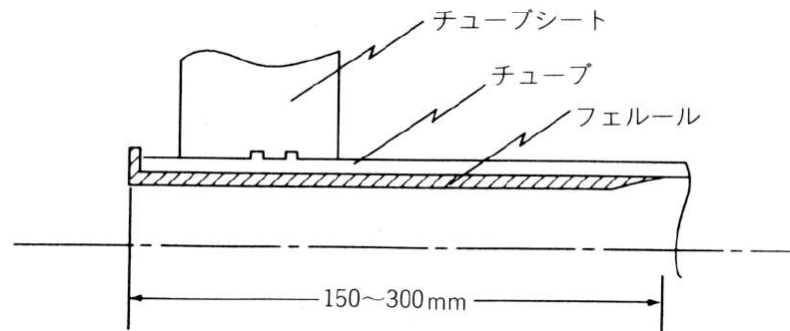


図2. フェルール挿入状態図（右端のテーパーが重要）¹⁾

ところで、図 1 でも示したように、フェルールを挿入（図中の記号：F）しても腐食が抑制されなかった事例も報告されている。フェルールの先端（図 2 のフェルール右端）にテーパーを取らない場合であり、テーパーを取らないと、図 2 のフェルール右端で流れの乱れが生じ、エロージョン・コロージョンが生じるためである。フェルールを挿入する際は、フェルール右端（図 2）のテーパー取りは必須である。

T-45-10 参考文献

1) 金属の腐食・防食 Q & A 石油産業編 腐食防食協会編、丸善株式会社発行（平成 11 年）