

1. 損傷の説明

硫酸(H_2SO_4)は工業化学物質の中で最も広く使われている物質の1つである。濃硫酸のありふれた用途の1つはアルキル化プロセスの触媒である。硫酸は非常に強い酸であり環境によっては激しい腐食性を示す。硫酸の腐食性は広く変化し、多くの因子に左右される。酸の濃度と温度は腐食に最も影響する因子である。さらに、速度の影響、酸中の不純物の存在、特に酸素と酸化物が腐食に著しいインパクトを与える。

硫酸は炭素鋼を腐食するが、炭素鋼はまた常温付近で濃硫酸を扱う設備や配管用に選ばれる典型的な材料でもある。硫酸による炭素鋼の腐食速度は酸の濃度と温度の関係で決まり、淀んだ状態では NACE Publication 5A151 (参考文献 1) によって与えられている。淀んだ状態や低流速($<0.9 \text{ m/秒}$)では炭素鋼に典型的な全面減肉を起こす。硫酸第一鉄の腐食生成物フィルムがある程度腐食を防ぎ、それが金属表面に生成すると腐食速度は低下する。腐食した金属表面から硫酸鉄に金属が移動することは腐食速度を律速するステップになる。酸の流速が 0.9 m/秒 を越える(乱流)と、この金属移動に著しいインパクトを与え腐食速度を変える。硫酸を種々の条件と速度で運ぶ鋼製パイプラインの腐食速度は、うまく出来た数学的モデルを使って計算されている(参考文献 2)。計算された速度は酸液中に硫酸鉄を含まない純粋硫酸溶液を前提にしている。これらは直管の乱流の速度で、それにエルボ、ティー、バルブ、溶接継手の突起など内面の粗い部分、を考慮した係数 3 を乗じて(参考文献 2 に引用された)腐食速度とする。この数値が最大推定腐食速度になる。実際の腐食速度はこの最大推定腐食速度の 20~50%になると考えられる。

硫酸環境における種々の合金の性能は主に酸濃度、温度、速度に依存するが、酸化剤の存在も重要な役割を果たす。その理由はこれらの合金はしばしば保護酸化被膜を生成し不動態化する事によって耐食性を出すからである。酸化剤の存在は硫酸環境においてステンレスやニッケル基合金等の合金の腐食性能を向上させる。ただし Alloy B-2 の場合には当てはまらず、酸中に酸化剤があれば腐食速度は著しく高くなる。これらの表に載っている腐食速度は出版文献から得たもので、腐食速度は通気無の状態を安全サイドとして考慮している(Alloy B-2 以外)。他の酸の汚染と流速は材料の不動態化へと働くので、この安全サイドは妥当と思われる。流速の腐食速度への影響は広い範囲の条件に及ぶと考えられるが、流速の影響に関する情報はほとんど文献に載っていない。

2. 基本データ

表 1 に載せたデータは硫酸環境での腐食速度決定に必要である。もし正確なデータが得られない場合は、有識のプロセス専門家に相談してベストの推定値を得ること。

3. 最大推定腐食速度の決定

表 1 の基本データを使って、表 2~8 の当てはまる表を用い、使用材料の最大推定腐食速度を決定する。注意を要するのは Alloy B-2 の腐食速度は酸化剤(酸素や鉄イオン)の存在によって著しく増加するが、表 8 にはそれが反映されていない。このような条件では、Alloy B-2 の推定腐食速度は腐食エンジニアに相談のこと。硫酸環境中の最大推定腐食速度決定ステップのフローチャートを図 1 に示す。

表 1 硫酸腐食の評価に必要な基本データ

基本データ	コメント
使用材料	設備／配管の使用材料決定。
酸濃度 [wt%]	この設備／配管にある硫酸の濃度決定。もし分析値が得られない場合は有識のプロセスエンジニアに推定してもらうこと。
最高温度 [°C]	この設備／配管の最高温度を決定。これがプロセス最高温度だが日光やヒートトレスなどによる部分加熱も考慮のこと。
酸の流速 [m/秒]	この設備／配管の最高流速を決定。タンク内の状態は基本的には淀んでいるがノズル(入口、出口)の流速を考慮のこと。
酸素／酸化剤の存在 (Yes か No)	酸が酸素か何か他の酸化剤を含んでいるかどうか決定。もし疑わしい場合は有識のプロセスエンジニアに相談のこと。このデータは Alloy B-2 のみに必要。炭素鋼や他の合金では表中の腐食速度は酸素／酸化剤を含まない前提。

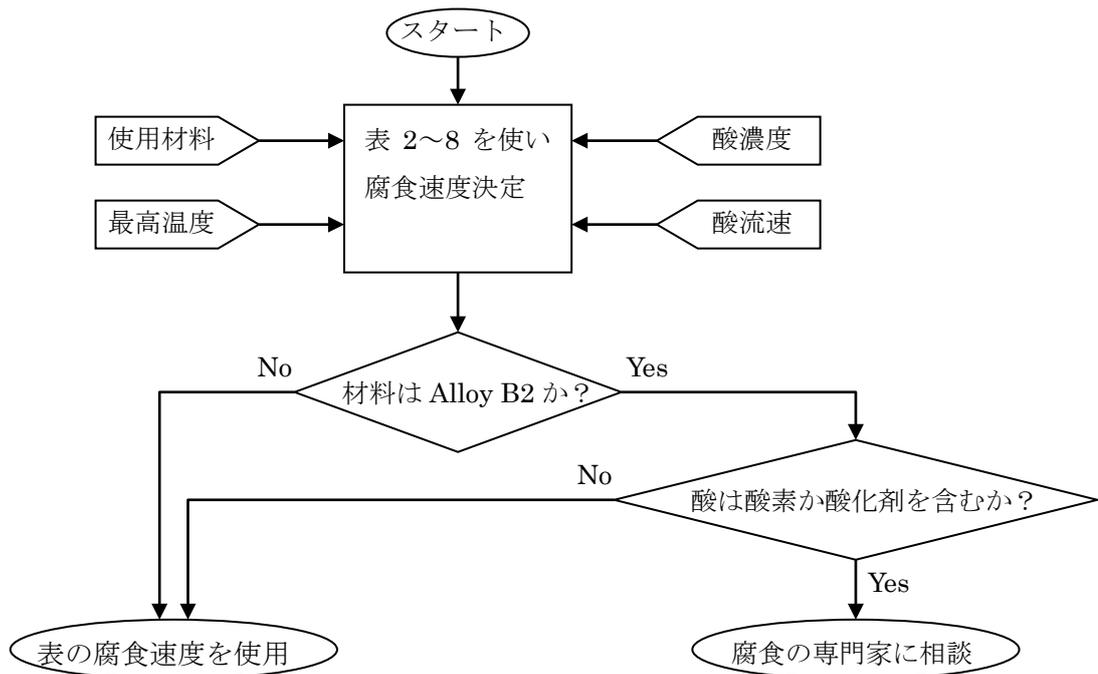


図 1 硫酸腐食速度の決定

表 2 炭素鋼の推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	酸温度 (°C)	酸の流速 (m/秒)								
		0	1	2	3	4~5	6~7	8~9	10~12	>12
99 ~ 100	<6	0.13	0.18	0.23	0.30	1.14	1.52	1.91	2.41	3.05
	6~25	0.30	0.36	0.43	0.51	1.65	2.16	2.79	3.56	4.32
	26~39	1.27	1.40	1.52	1.78	6.86	9.14	11.4	14.7	18.3
	40~60	2.54	3.81	5.08	7.62	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
98	<6	0.10	0.15	0.20	0.25	0.89	1.14	1.52	1.91	2.29
	6~25	0.13	0.25	0.38	0.51	2.03	2.79	3.56	4.57	5.59
	26~39	0.38	0.64	1.02	1.52	7.37	9.91	12.5	16.3	19.8
	40~60	1.02	2.03	3.05	6.35	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
95 ~ 97	<6	0.20	0.25	0.30	0.38	1.52	2.03	2.79	3.30	4.06
	6~25	0.38	0.51	0.64	1.02	4.32	5.59	6.86	8.89	10.9
	26~39	0.64	1.02	1.52	2.54	12.7	16.5	20.8	25.4	25.4
	40~60	1.27	2.54	5.08	12.7	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
93 ~ 94	<6	0.25	0.38	0.51	0.64	3.05	4.06	5.08	6.60	8.38
	6~25	0.51	0.64	1.02	1.78	8.64	11.4	14.5	18.8	23.1
	26~39	0.76	1.02	1.91	3.30	16.3	21.6	25.4	25.4	25.4
	40~60	1.52	3.05	6.35	15.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
90 ~ 92	<6	0.38	0.64	1.14	1.78	8.13	10.9	13.7	18.0	22.1
	6~25	0.64	1.02	2.03	3.05	17.8	23.9	25.4	25.4	25.4
	26~39	0.89	1.52	2.54	5.08	23.9	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	1.78	3.81	7.62	20.3	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
86 ~ 89	<6	0.51	0.76	1.27	2.03	9.65	12.7	16.0	20.6	25.4
	6~25	0.76	4.06	7.62	10.7	17.5	23.4	25.4	25.4	25.4
	26~39	1.14	11.4	21.6	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	2.03	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4

表3 炭素鋼の推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	酸温度 (°C)	酸の流速 (m/秒)								
		0	1	2	3	4~5	6~7	8~9	10~12	>12
81 ~ 85	<6	0.51	0.64	0.89	1.14	5.33	7.11	8.89	11.7	14.5
	6~25	0.76	1.27	2.54	3.81	17.3	23.1	25.4	25.4	25.4
	26~39	1.02	2.54	5.08	10.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	2.03	5.08	10.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
76 ~ 80	<6	0.38	0.51	0.51	0.64	2.79	3.81	4.83	6.35	7.62
	6~25	0.51	1.02	1.78	3.05	14.5	19.3	24.1	25.4	25.4
	26~39	0.76	1.52	3.05	6.35	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	1.52	3.05	7.62	22.9	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
70 ~ 75	<6	0.25	0.38	0.51	0.64	3.30	4.32	5.59	7.11	8.89
	6~25	0.38	0.76	1.27	2.54	12.5	16.5	20.6	25.4	25.4
	26~39	0.64	1.27	2.54	5.08	24.9	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	1.27	2.54	6.35	20.3	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
65 ~ 69	<6	0.51	0.76	1.02	1.52	7.11	9.40	11.7	17.5	18.8
	6~25	0.76	1.27	2.54	4.32	21.1	25.4	25.4	25.4	25.4
	26~39	1.27	2.54	4.57	7.62	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	2.54	5.08	10.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
60 ~ 64	<6	1.91	2.16	2.54	3.05	14.5	19.3	24.1	25.4	25.4
	6~25	3.05	4.32	6.35	10.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	26~39	5.08	7.62	15.2	22.9	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	40~60	12.7	19.1	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4

表4 304SSの推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	≤30°C			31 ~ 50 °C			51 ~ 70 °C		
	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s
96~100	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52	5.08	10.2	15.2
90~95	0.51	1.02	1.52	1.02	2.03	3.05	12.7	25.4	25.4
85~89	1.02	2.03	3.05	2.03	4.06	6.10	25.4	25.4	25.4
80~84	2.54	5.08	7.62	12.7	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
70~79	12.7	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
60~69	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
41~59	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
21~40	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
11~20	10.2	20.3	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
6~10	5.08	10.2	15.2	20.3	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
2~5	1.27	2.54	3.81	5.08	10.2	15.2	12.7	25.4	25.4
<2	0.51	1.02	1.52	1.78	3.56	5.33	5.08	10.2	15.2

表5 316SSの推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	≤30℃			31 ~ 50℃			51 ~ 70℃		
	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s	0~4 m/s	5~7 m/s	>7 m/s
96~100	0.13	0.25	0.38	0.38	0.76	1.14	2.54	5.08	7.62
90~95	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29	10.2	20.3	25.4
85~89	0.51	1.02	1.52	1.27	2.54	1.27	20.3	25.4	25.4
80~84	1.27	2.54	3.81	10.2	20.3	25.4	25.4	25.4	25.4
70~79	7.62	15.2	22.9	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
60~69	15.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
41~59	22.9	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
21~40	5.08	10.2	15.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
11~20	0.76	1.52	2.29	1.52	3.05	4.57	5.08	10.2	15.2
6~10	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29	2.03	4.06	6.10
2~5	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52	1.02	2.03	3.05
<2	0.13	0.25	0.38	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76

表6 Alloy20の推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	≤38℃			39 ~ 65℃			66 ~ 80℃			81 ~ 101℃		
	0~6 m/s	7~10 m/s	>10 m/s									
96~100	0.05	0.10	0.15	0.13	0.25	0.38	0.38	0.76	1.14	1.02	2.03	3.05
90~95	0.08	0.15	0.23	0.25	0.51	0.76	0.64	1.27	1.91	1.27	2.54	3.81
80~89	0.08	0.15	0.23	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29	1.52	3.05	4.57
61~79	0.08	0.15	0.23	0.38	0.76	1.14	1.27	2.54	3.81	2.54	5.08	7.62
51~60	0.08	0.15	0.23	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29	1.52	3.05	4.57
41~50	0.08	0.15	0.23	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29	1.27	2.54	3.81
31~40	0.08	0.15	0.23	0.25	0.51	0.76	0.64	1.27	1.91	1.02	2.03	3.05
21~30	0.05	0.10	0.15	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52	1.02	2.03	3.05
11~20	0.05	0.10	0.15	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52	0.89	1.78	2.67
6~10	0.05	0.10	0.15	0.08	0.15	0.23	0.13	0.25	0.38	0.64	1.27	1.91
≤5	0.05	0.10	0.15	0.08	0.15	0.23	0.08	0.15	0.23	0.51	1.02	1.52

表 7 AlloyC-276 の推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	≤52°C			53 ~ 65 °C			66 ~ 79 °C			80 ~ 95 °C		
	0~6 m/s	7~10 m/s	>10 m/s									
96~100	0.08	0.15	0.23	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52
90~95	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.51	1.02	1.52	1.27	2.54	3.81
81~89	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76	0.51	1.02	1.52	1.52	3.05	4.57
71~80	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76	0.51	1.02	1.52	1.27	2.54	3.81
41~70	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76	0.38	0.76	1.14	1.02	2.03	3.05
11~40	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.38	0.76	1.14	1.02	2.03	3.05
6~10	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76	0.76	1.52	2.29
≤5	0.08	0.15	0.23	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.38	0.76	1.14

表 8 AlloyB-2^a の推定腐食速度 (mm/年)

酸濃度 (%)	≤52°C			53 ~ 65 °C			66 ~ 79 °C			80 ~ 95 °C		
	0~6 m/s	7~10 m/s	>10 m/s									
50~100	0.05	0.10	0.15	0.08	0.15	0.23	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38
40~49	0.08	0.15	0.23	0.10	0.20	0.30	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38
26~39	0.10	0.20	0.30	0.13	0.25	0.38	0.13	0.25	0.38	0.13	0.25	0.38
≤25	0.13	0.25	0.38	0.25	0.51	0.76	0.25	0.51	0.76	0.25	0.51	0.76

注 a) 酸化剤が存在(例えば ppm でも)すると腐食速度と孔食を加速する。

AlloyB-2 は酸化性条件では使用しない方がよい。

[参考文献]

1. Materials of Construction for Handling Sulfuric Acid, NACE Publication 5A151 (1985 Revision)
2. Sheldon W. Dean and George D. Grab, "Corrosion of Carbon Steel by Concentrated Sulfuric Acid", NACE paper #147, CORROSION 84.
3. S. K. Brubaker, Materials of Construction for Sulfuric Acid, Process Industries Corrosion – The Theory and Practice, NACE, Houston TX, pp.243-258.
4. The Corrosion Resistance of Nickel-Containing Alloys in Sulfuric Acid and Related Compounds, Corrosion Engineering Bulletin CEB-1, The International Nickel Company, Inc. (INCO), 1983.
5. Corrosion Resistance of Hastelloy[®] Alloys, Haynes International, Inc., 1984.