

# 防 食 管 理

(2006年12月15日追補)

この追補は、平成18年6月20日に改訂された“防食管理”2006年版の追補である。したがって、今後、JPI-8R-11-2006とは、この追補も含むものとする。

なお、この追補は、石油学会ホームページ上で、該当箇所のみを示す。2006年12月15日の追補は次の1箇所である。

JPI-8R-11-2006の該当頁：38頁（管理番号8R-11-2006 追補01）

## 3.8 水素製造装置

3.8.4 **脱炭酸系** 吸収塔において、低温變成ガス中の二酸化炭素は、リーンベンフィールド溶液に吸収除去され、続いて洗浄塔にてエントレメントとして飛来するベンフィールド溶液を除去した後、脱炭酸ガスとしてメタネーション系へ送られる。二酸化炭素を吸収したリッチベンフィールド溶液は溶液再生塔に送られ、低温變成ガスより熱回収されて発生するスチームにより再生されたリーンベンフィールド溶液は吸収塔に循環される。溶液の再生により発生する二酸化炭素は、冷却され、スチームコンデンセートを分離した後、回収設備に送られるか又は大気に放散される。

ベンフィールド溶液を使用している脱炭酸系は、水素製造装置の中で一番腐食環境が激しく、アルカリ腐食、アルカリ応力腐食割れ、カーボネート応力腐食割れ、エロージョンを考慮して使用材料を選定する必要がある。

特に腐食・損傷を受けやすい部分は、吸収塔・再生塔の各充填物充填部上部側壁及び再生塔塔頂部分のフラッシュゾーン、配管における減圧部のエロージョンであり、再生塔塔頂部はオーステナイト系ステンレスのクラッド鋼が、また、再生塔の塔頂系配管はオーステナイト系ステンレス管が使用される。その他の主要部は基本的に炭素鋼であり、これらの腐食を防止するために五酸化バナジウム(防食用添加剤)の添加が必要である。この濃度管理が適切に行われている場合、大きな腐食事例は報告されていない。

なお、系内で腐食が発生すると、溶液中の鉄イオン濃度が上昇し始めるので溶液中の鉄イオン濃度分析も五酸化バナジウム濃度管理と合わせて、防食管理上非常に重要である。

さらに注目すべき点は、脱炭酸系を終了した水素ガスの次工程である。当水素ガスは、次段階で同伴する脱炭酸溶液を除くため、水洗浄される。この水を同伴した水素ガスが高速で次工程の槽に流入し、異常減肉を発生させた事例が報告されている。(事例5)

追記

(管理番号8R-11-2006 追補01)の解説

(事例5)平成18年4月、千葉県の製油所で発生した水素製造装置の炭酸ガス吸収塔後段に設置された槽で破裂を生じた事例を反映させた。(石連事故事例報告書 保安 No.88)

# 防 食 管 理

(2007年12月17日追補)

この追補は、平成18年6月20日に改訂された“防食管理”2006年版の追補である。したがって、今後、JPI-8R-11-2006とは、この追補も含むものとする。

なお、この追補は、石油学会ホームページ上で、該当箇所のみを示す。2007年12月17日の追補は次の2箇所である。

JPI-8R-11-2006 の該当頁：24 頁（管理番号 8R-11-2006 追補 02） ..... 2

JPI-8R-11-2006 の該当頁：42 頁（管理番号 8R-11-2006 追補 03） ..... 3

JPI-8R-11-2006 の該当頁：24 頁 (管理番号 8R-11-2006 追補 02)

### 3.石油精製プロセス

#### 3.4 重質油水素化脱硫装置・水素化分解装置

##### 3.4.2 液・ガス分離系

##### b) 水硫化アンモニウム・塩化アンモニウム腐食

###### - 配管レイアウトによる対応

クーラー入口/出口の配管を、左右対称なトーナメント構造とし、偏流を防止し適正な流速に維持すること。また、局所的にスケール堆積が起らないように配慮することも必要である。例えば、 3.4.2 の a のように多数のクーラーを共通のヘッダーで使用するよりも、 3.4.2 の b のように入口出口の配管を対称な完全トーナメントにするほうが防食管理上、望ましい。

この形態の腐食は、配管形状による問題<sup>(1)</sup>以外に、局部加熱による腐食媒の濃縮及び局部冷却による凝縮水といった熱的な要素<sup>(2)</sup>が問題となる場合がある。

配管形状による問題として、特にクーラー入口側のトーナメントがクシ型の場合には、プロセス流体及び注入水の偏流が生じやすい。偏流が顕著になると、チューブ内流速の遅いチューブが閉塞するので、閉塞していないチューブの流速がより速くなり、また水硫化アンモニウム塩の濃度も濃くなることからチューブ管端部のエロージョンコロージョンが加速された事例が報告されている。(事例6)

追記

~~実際に、熱的な要素による問題として、~~局所的な加熱及び冷却によって引き起される局所対流が、配管の形状による特異な流れとの組み合わせで、特定の場所に水分や腐食性物質を供給し、又は滞留部や高流速部が形成されて、異常腐食が生じた事例が報告されている。(事例2)

修正

#### 管理番号：8R-11-2006 追補 02) の解説

(事例6)平成19年3月、岡山県の製油所で発生した水添脱硫装置生成油凝縮器漏洩事故事例を反映させた。(石連事故事例報告書 保安 No.128)

JPI-8R-11-2006 の該当頁：42 頁 (管理番号 8R-11-2006 追補 03)

### 3.石油精製プロセス

#### 3.10 硫黄回収装置

3.10.2 反応系 反応炉ではアンモニアは完全に燃焼され、硫化水素は一部分が燃焼され亜硫酸ガスになり、残存硫化水素と亜硫酸ガスとのクラウス反応により硫黄蒸気を生成する。この反応炉でのクラウス反応には触媒は使用しない。硫黄蒸気を含んだガスは熱交換器で冷却され、硫黄蒸気が液状硫黄となって硫黄貯蔵槽へ送られる。未反応の残存硫化水素を含む酸性ガスは、補助バーナにより反応適温まで再昇温され、反応器に送られる。反応器では硫黄転化触媒が使われ、残存硫化水素と亜硫酸ガスとのクラウス反応により硫黄蒸気が生成される。反応ガスは熱交換器で冷却され、ガス中の硫黄蒸気は液状硫黄で回収され、硫黄貯蔵槽へ送られる。また、未反応の残存硫化水素を含む酸性ガスは、次の反応器に送られる。

これら一連の触媒下による反応を3回繰り返し硫黄の回収は終了する。最終の熱交換器で硫黄を冷却分離されて残った廃ガスは、廃ガス(テールガス)処理装置<sup>(1)</sup>へ送られる。

注<sup>(1)</sup> 廃ガス(テールガス)処理装置は、テールガス中に含まれている微量の硫黄化合物(H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、Sミストなど)を除去する装置である。硫黄化合物を除去する方法として3つのプロセス(還元吸収法、酸化吸収法、直接回収法)があるが、装置実績の多いプロセスは還元吸収法である。還元吸収法は、硫黄化合物を水素によりH<sub>2</sub>Sに還元した後、アミン溶液を使用して、H<sub>2</sub>Sを吸収除去する方式であり、処理ガスは排ガス系へ送られる。

反応炉は炭素鋼に断熱耐火材のライニング、反応器は炭素鋼にキャストブルのライニング、また、補助バーナは炭素鋼に断熱耐火材がライニングされており、直接的酸性ガスによる腐食は受けませんが、側板は露点腐食を受ける可能性があるため、減肉量について傾向管理する必要がある。**(事例7) また、補修時には断熱材の伸縮量を考慮した施工を行う必要がある。(事例8)**

追記

熱交換器用チューブは炭素鋼を使用するが、高温硫化腐食並びに露点腐食を経時的に受けるため、検査時の傾向管理が必要である。

#### 管理番号：8S-1-2007 追補 03) の解説

(事例7) 平成19年1月、千葉県の製油所の硫黄回収装置反応炉本体が内面硫酸露点腐食により開口漏洩した事例を反映させた。(石連事故事例報告書 保安 No.113)

(事例8) 平成19年7月、大阪府の製油所の硫黄回収装置で、定期整備に内部耐火構造物の補修を行って運転開始したところ、内部品が傾き本体断熱材の一部を崩落させるに至った事例を反映させた。(石連事故事例報告書 保安 No.126)