

火力発電ボイラにおける高温ガス腐食

茂田 潤一 *
Shigeta Jun-ichi

石炭焼きボイラの火炉水壁管等の熱放射領域では、石炭中に存在するパイライト (FeS₂) による高温硫化腐食の他に、燃焼ガス雰囲気中の還元性ガス (硫化水素: H₂S、一酸化炭素: CO) による高温硫化腐食および還元性ガスと酸化性ガスの変動による高温ガス腐食が発生する恐れがある。ここでは酸素 (O₂) を含む酸化性雰囲気と一酸化炭素 (CO) を含む還元性雰囲気における炭素鋼 STB42 での腐食性について電気炉を用いた腐食試験結果の概要を報告する。

キーワード: 化石燃料、火力発電ボイラ、燃焼ガス、還元性雰囲気、高温腐食、硫化腐食

1. はじめに

わが国では、石炭焼きボイラで使用されている石炭のほとんどを海外炭に依存しており、発電コストの低減およびエネルギー資源の有効活用の観点から、低揮発分炭や高灰分炭などの多種の低品位炭に移行している。これらの燃料を使用した際、伝熱面における燃焼灰の閉塞、伝熱性能の低下だけでなく、燃焼ガス雰囲気による高温ガス腐食などのトラブルの増加が懸念される。

当社では、これまで各種の燃料に対して高温腐食試験を実施し、腐食性評価結果を報告している。ここでは、火炉水壁管での燃焼ガス雰囲気による高温腐食性を評価するための試験法と腐食性評価結果の一端を報告する。

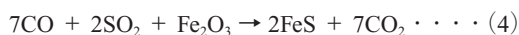
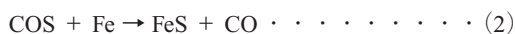
2. 高温ガス腐食の反応機構

熱放射領域での伝熱管周辺は、火炎に近い場合表面雰囲気が酸化性だけでなく、還元性になる

可能性が高く、一酸化炭素 (CO)、硫化水素 (H₂S) 等の還元性ガスを含む燃焼ガスに伝熱管が曝される可能性がある。

その結果、燃焼条件によっては燃焼ガス中に存在する二酸化硫黄 (SO₂) と CO による高温硫化腐食の発生も十分懸念される。

これらガス成分と母材の鉄 (Fe) および酸化鉄 (Fe₂O₃) が反応し、下記式に示すように腐食生成物である硫化鉄 (FeS) を生成する。



また、燃焼ガス中の H₂S は CO に比べてわずしかし存在しない (CO₂ 数% に対して H₂S は ppm オーダ) が、Fe と反応して FeS が生じる。反応は下記のとおりである。



参考として、石炭中のパイライト (FeS₂) によ

* 計測事業部 化学環境部 部長 博士 (学術)

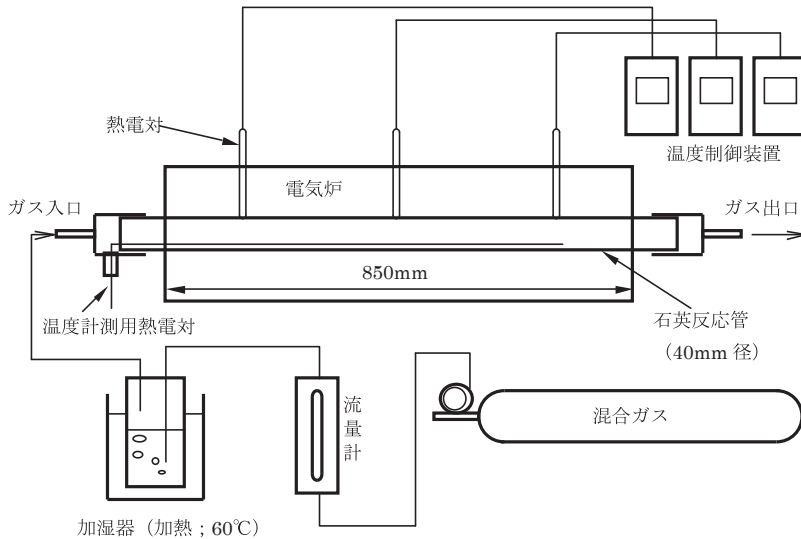
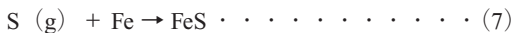


図1 高温腐食試験装置概要

る硫化腐食についても述べる。FeS₂は燃焼領域で酸化し、硫黄分(S)はSO₂となる。しかし、局所的な還元性雰囲気領域では燃焼が不十分となり、FeS₂あるいはFeSのまま伝熱管表面に付着する。このうちFeS₂は下記の反応により母材を腐食させると言われている。



なお、S (g) はガス状の遊離硫黄で、燃焼ガス中の水蒸気と反応して硫化水素になる可能性もある。

3. 燃焼ガス雰囲気による高温腐食

一般に還元性雰囲気に曝された伝熱管は、十分な酸化鉄皮膜を形成することが難しくなり、酸化性雰囲気に比べて伝熱管の腐食量が多くなる。しかも酸化性、還元性雰囲気が繰り返されるようなところでは、さらに腐食が激しくなることが十分考えられる。これらを踏まえて、還元性雰囲気による高温ガス腐食試験を試みた。

(1) 実験方法

① 供試材

火炉水壁管に使用されているボイラ用鋼管の炭素鋼 STB42 を供試材として用いた。試験片は 25 × 15 × 3 (厚さ) mm の大きさに調製し、機械研磨 (▽▽▽) 後、アセトンにて脱脂乾燥を施した。

② ガス雰囲気

石炭焚ボイラの火炎中の主要ガス成分として水素、酸素、炭化水素、一酸化炭素、二酸化酸素、二酸化硫黄、硫化水素等が挙げられる。これらは次のように分類できる。

酸化性ガス；酸素 (O₂)、二酸化炭素 (CO₂)、二酸化硫黄 (SO₂)

還元性ガス；水素 (H₂)、炭化水素 (C_nH_m)、一酸化炭素 (CO)、硫化水素 (H₂S)

そこで、酸化性雰囲気は実機ボイラの燃焼ガスを勘案して、O₂、CO₂、N₂ からなる混合ガスを使用し、還元性雰囲気として、“CO₂ + CO”、“H₂S + CO₂ + CO + N₂”、“SO₂ + CO₂ + CO” の3種類の混合ガスを用いた。

供試材に水分 (60%の飽和水蒸気) を含んだこれらのガスを流速約 20 cm/min で流しながら、図1

表 1 雰囲気組成

酸化性雰囲気；

$O_2 + CO_2 + SO_2 + N_2$ (4%+ 16%+ 0.25%+残り)

還元性雰囲気；

$CO_2 + CO$ (40%+残り)

$SO_2 + CO_2 + CO$ (0.25%+40%+残り)

$H_2S + CO_2 + CO + N_2$ (0.13%+ 20%+ 32%+残り)

*還元性雰囲気中の H_2S 濃度 0.13%は SO_2 濃度換算で 0.25%となる。

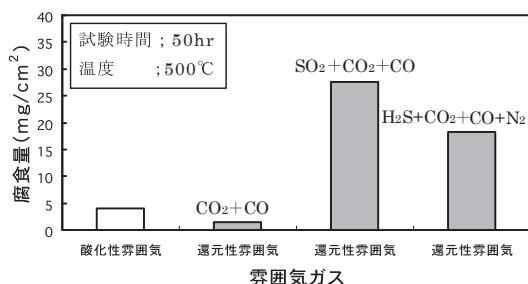


図 2 雰囲気ガスと腐食量の関係

に示す横型電気炉高温腐食試験装置にて腐食試験を実施した。試験炉は、内径 44 mm の石英製炉芯管（均熱域約 400 mm）を有し、1000℃までの昇温が可能である。

各々の雰囲気組成は表 1 に示すとおりである。試験終了後、脱スケールを行い、試験前後の供試材の重量減少から腐食量を求め、試験前後の重量減により腐食性を評価した。

(2) 実験結果

① 雰囲気中の腐食

図 2 は試験温度 500℃、試験時間 50 Hr のときの各々の雰囲気での腐食量を示したものである。

酸化性雰囲気および還元性雰囲気の中の“ $CO_2 + CO$ ”では、STB42 の腐食量が 5 mg/cm²以下と小さかった。両雰囲気ともに均一で密着性の良い酸化鉄皮膜（スケール）が形成された。酸化性雰囲気では褐色の三酸化二鉄 (Fe_2O_3) が、“ $CO_2 + CO$ ”の還元性雰囲気では灰黒色の四酸化三鉄 (Fe_3O_4) 皮膜が主体となっていることを X 線回折

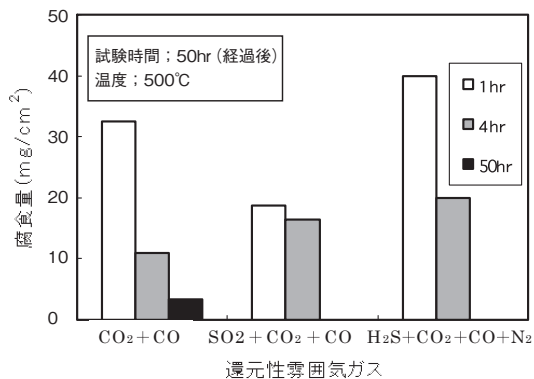


図 3 雰囲気切換え周期と腐食量の関係

により同定した。

還元性雰囲気でも“ $SO_2 + CO_2 + CO$ ”、“ $H_2S + CO_2 + CO + N_2$ ”において腐食量が多かったのは、 CO と SO_2 との反応により生じる硫化カルボニル (COS) および H_2S の腐食性によるものである。硫化カルボニルは前記反応式 (1)、(2) で生成し、これが母材と反応して腐食を増加させたものである。 H_2S による腐食反応は式 (5) のとおりである。

② 雰囲気変動下での腐食

STB42 供試体を入れた電気炉反応管に酸化性、還元性雰囲気の混合ガスを交互に流しながら、雰囲気変動下における腐食量を求め、図 3 に示す結果を得た。試験温度 500℃で、雰囲気切換え周期を 1 hr、4 hr と変えて 50 時間後の腐食量をみた。なお、切換え時間 1 hr とは酸化性雰囲気 30 min、還元性雰囲気 30 min を一周期としたものである（切換え時間 4 hr の場合は、酸化性雰囲気 2 hr、還元性雰囲気 2 hr で一周期となる）。

“ $CO_2 + CO$ ”ガス単独では腐食量は小さかったが（図 2）、酸化性混合ガスと還元性混合ガスを交互に繰り返し流した場合は密着性の良い酸化鉄皮膜の形成が難しくなり、酸化鉄皮膜の割れ、剥離を生じながら腐食量が増加した。しかも、雰囲気切換え周期が短くなるほど腐食が激しくなるこ

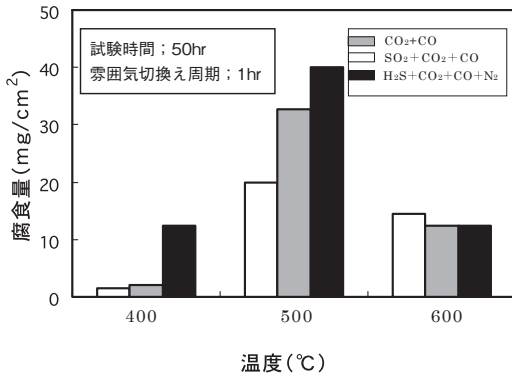


図4 温度と腐食量の関係

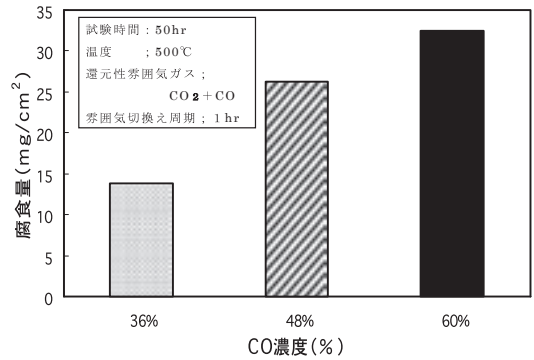


図6 CO濃度と腐食量の関係

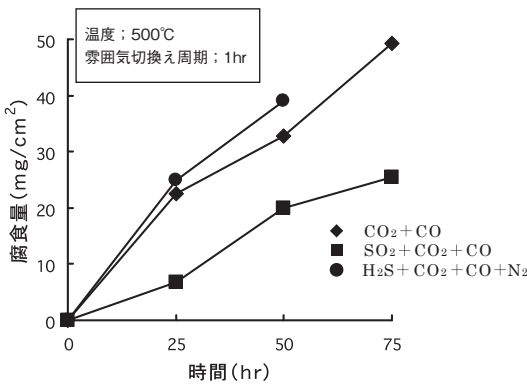


図5 試験時間と腐食量の関係

とを確認した。

他還元雰囲気“H₂S + CO₂ + CO + N₂”でも切換え周期4hrでは単独ガスのとほぼ同じ腐食量であったが、切換え周期1hrになると約2倍以上の腐食量を示した。しかし、“SO₂ + CO₂ + CO”ガスでの雰囲気変動試験では単独ガスでの試験に比べても腐食量は小さく、雰囲気切換え周期による腐食量の差も小さかった。

③温度と腐食量

図4は酸化性、還元性雰囲気切換え時間1hrでの腐食時間と腐食量の関係を見たものである。雰囲気変動による腐食は温度に大きく左右され、伝熱管表面温度が500°C前後の管でもっとも腐食が激しくなることがわかった。

④試験時間と腐食量

雰囲気変動下では試験時間と腐食量との間に図5に示すような直線則が成り立つことがわかった。これは、酸化鉄や硫化鉄の生成、剥離が繰り返され、頻繁に母材の新金属面が露出し、雰囲気に曝されるためと考える。

⑤還元性ガス濃度と腐食量

雰囲気切換え試験で、還元性雰囲気“CO₂ + CO”ガスのCO濃度を減少させたときの腐食量を求めたのが図6である。これにより、酸化性、還元性雰囲気変動下で、かつ還元性雰囲気が強いほど腐食性が顕著に高くなることがわかった。

(3) 考察

①還元性雰囲気中のSO₂、H₂S

酸素を含む酸化性雰囲気ではSO₂が存在しても伝熱管表面はやがて酸化鉄に覆われるため、硫化腐食は生じにくい。しかし、酸素分圧が非常に低くなるような環境では、微量のSO₂が腐食に大きく影響する。これは図2に示すように“CO₂ + CO”からなる還元性雰囲気中のSO₂(0.25%)が加わると腐食量が大きくなったことからわかる。

その理由は、COとSO₂との反応により生じた硫化カルボニルによる腐食の他にも、COとSO₂が直接母材(Fe)や酸化鉄(Fe₂O₃)と反応して

腐食が生じたためと考える。

H₂S については、図 2 と同一試験条件で “H₂S + N₂” 混合ガス中での腐食量を求めたところ、“H₂S + CO₂ + CO + N₂” ガス中におけるそれとほぼ同等の値を示した。H₂S による腐食では CO の影響を受けないことがわかる。

② 雰囲気変動下における腐食

雰囲気変動下における腐食は次のような機構で発生するものと推測する。

- ・酸化性雰囲気により母材表面は Fe₃O₄ を伴った Fe₂O₃ の酸化鉄皮膜が形成される。
- ・酸化性雰囲気から還元性雰囲気に切換えると酸素分圧が低くなるため、酸化鉄皮膜外表面の Fe₂O₃ が CO で還元され Fe₃O₄ となる。その結果、皮膜の収縮が起こる。
- ・次に酸化性雰囲気になると還元された Fe₃O₄ 皮膜層は再び Fe₂O₃ となるため、皮膜の体積膨張を引き起こす。
- ・収縮、膨張によって酸化鉄皮膜に割れ、剥離が生じるたびに、母材の新しい金属面が雰囲気に曝される。その結果、上記仮定が繰り返されて腐食が進行する。

試験後の供試在 STB42 の SEM 観察を行ったところ層状に酸化鉄が形成され、割れと剥離が生じているのが確認された。

③ ステンレス鋼での腐食

ステンレス鋼 SUS347H について STB42 と同じ

腐食試験を実施したところ、すべての腐食量が 1 mg/cm² 以下であった。このことから 400 ~ 600℃ の温度範囲では、ステンレス鋼は耐食性と耐硫化性を持ち、しかも雰囲気変動にも強いことがわかった。

4. まとめ

石炭焚ボイラの火炉水壁管等の熱対流領域で起こりうる腐食の一つとして、燃焼ガス雰囲気の変動による腐食が考えられることから、O₂ を含む酸化性と CO を含む還元性雰囲気における伝熱管 (STB42) の腐食性について検討し、下記の結果を得た。

- ① 酸化性および還元性雰囲気単独では耐食性が高い。
- ② 両雰囲気が交互に出現する環境では耐食性が低く、その周期が短いほどその傾向が著しい。
- ③ さらに、この腐食では温度に大きく左右され、伝熱管表面温度が 500℃ 前後になる管が腐食されやすい。
- ④ 腐食量は時間と共にほぼ直線的に増加する。

参考文献

- 1) 茂田、梶ヶ谷：IIC レビュー、Vol.34、2005、pp.32 ~ 38



計測事業部
化学・環境部
部長 博士 (学術)
茂田 潤一
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541