

# 火力発電ボイラにおける高温硫化腐食

茂田 潤一 \*

Shigeta Jun-ichi

石炭焚きボイラの火炉水壁管等の熱放射領域では、燃焼ガス雰囲気中に発生する硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、石炭中に存在するパイライト ( $\text{FeS}_2$ )、 $\text{NO}_x$  低減のための還元燃焼等によって、高温硫化腐食が発生する。

近年、低品位炭が利用されるようになったことから高温硫化腐食が原因と思われる損傷事例がみられるようになった。この高温硫化腐食に関する腐食性を評価するために、炭素鋼 STB42 を主体とした鋼材の腐食性について、電気炉を用いた腐食試験を実施したのでその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、高温硫化腐食、硫化鉄

## 1. はじめに

わが国では、石炭焚きボイラで使用されている石炭は海外炭に依存しており、燃焼性、設備への影響、環境特性を考慮して選定されているが、近年の石炭価格の上昇やエネルギー資源の有効活用の観点から、高硫黄炭や高灰分炭などの多種の低品位炭の使用が増加している。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、火炉水壁管等では燃焼ガス（還元性雰囲気）や石炭中硫黄による高温硫化腐食などの損傷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、火炉水壁管での高温硫化腐食性を評価するための試験法と結果の一端を報告する。

## 2. 高温硫化腐食事例

### 2.1 付着灰性状

表 1 に示す低品位炭を使用した際に、火炉伝熱面での高温硫化腐食（写真 1）による伝熱管の減肉が発生した。管表面はあばた状に腐食していた。石炭中の硫黄分濃度が 2.7% と比較的高く、石炭灰の熔融温度（還元性雰囲気）も半球温度（融点）で  $1,285^\circ\text{C}$  と低い値を示している。石炭中の硫黄は、一般に有機硫黄（Organic Sulfur）、硫酸塩（Sulfate）、パイライト（Pyrite）の 3 つの形態

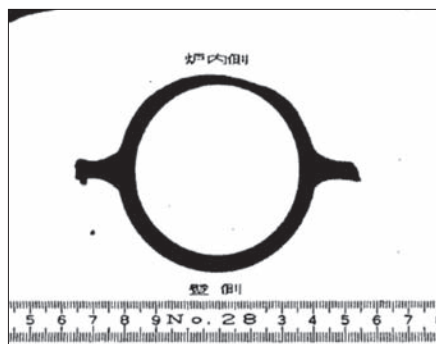


写真 1 腐食が発生した伝熱管断面

\* 計測事業部 化学・環境部 部長 博士（学術）、環境計量士（濃度）

表 1 石炭、付着灰の化学組成と熔融温度

灰の化学組成 (%)		
SiO <sub>2</sub>	55.6	3.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.4	1.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.65	19.6
CaO	8.55	0.4
MgO	1.33	0.07
Na <sub>2</sub> O	1.86	0.12
K <sub>2</sub> O	1.53	0.09
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.07
SO <sub>3</sub>	1.97	2.48
FeS	—	68.7
未燃カーボン	—	1.12
熔融温度* (°C)		
変形温度	1195	1100
軟化温度	1245	1260
半球温度	1285	1320
溶流温度	1400	1340

\* 還元性雰囲気 (60%CO+40%CO<sub>2</sub>)

で存在する。硫酸塩は非常に少なく、ほとんどは有機硫黄とパイライトである。石炭灰の組成からみても Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 8% 近く含有されていることからパイライトが多い炭種である。採取した付着灰の化学組成 (表 1) で、付着灰の主成分は、70% 近い含有率を示す硫化鉄 (FeS) であった。他に酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が約 20% 含まれていた。酸性成分 (SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>) は、総和でも 10% 以下であった。

## 2.2 熱分析

図 1、2 に付着灰の示差熱重量分析 (TG-DTA: 昇温速度 10°C/min) 結果を示す。図 1 は窒素雰囲気中で測定したもので、300°C と 500°C 近辺に吸熱ピークが存在することが DTA 曲線より確認

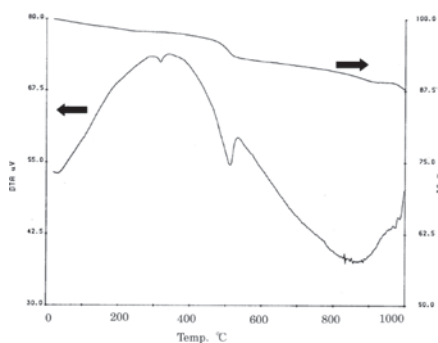
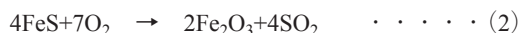


図 1 伝熱管付着灰の示差熱重量分析 (窒素雰囲気)

できた。図 2 は空気雰囲気中で測定したものである。DTA 曲線で、400°C 付近にみられる発熱ピークは FeS<sub>2</sub> の酸化反応を示し、下記反応が生じたものとする。



500°C 付近の発熱ピークは、FeS の酸化反応を示すもので、TG 曲線の 450°C の重量増加と 600°C 付近からの重量減少は式 (2) の反応を現している。



これら FeS の挙動は図 3 の FeS 標準試薬による TG-DTA 結果からも裏付けられる。

## 3. 高温硫化腐食の反応機構

石炭中のパイライト (FeS<sub>2</sub>) による高温硫化腐食では、FeS<sub>2</sub> は燃焼領域で酸化し、硫黄分 (S) は SO<sub>2</sub> となる。しかし、局部的な還元性雰囲気

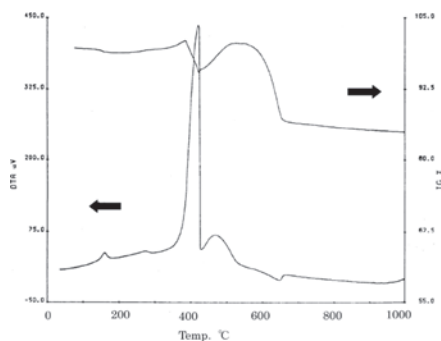


図 2 伝熱管付着灰の示差熱重量分析 (空気雰囲気)

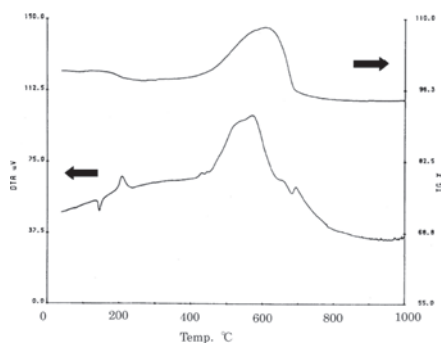
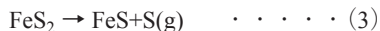


図 3 硫化鉄 (FeS) の示差熱重量分析 (空気雰囲気)

領域では燃焼が不十分となり、FeS<sub>2</sub>あるいはFeSのまま伝熱管表面に付着する。このうちFeS<sub>2</sub>は下記の反応により母材を腐食させると言われている。



また、燃焼ガス中のH<sub>2</sub>SはCOに比べてわずかしかな存在(CO<sub>2</sub>数%に対してH<sub>2</sub>Sは数ppm~数百ppm)しないが、Feと反応してFeSが生じる。反応は下記のとおりである。



熱放射領域での伝熱管周辺は、火炎に近い伝熱管表面雰囲気酸化性だけでなく、還元性になる可能性が高く、一酸化酸素(CO)、硫化水素(H<sub>2</sub>S)等の還元性ガスを含む燃焼ガスに伝熱管が曝される恐れがある。

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(SO<sub>2</sub>)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(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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。



#### 4. 高温硫化腐食試験

パイライトによる火炉伝熱管の高温硫化腐食を把握するために、幾つかの金属材料による実験室規模での腐食試験を試みた。

##### 4.1 実験方法

###### ① 供試材

一般構造用圧延鋼材のSS41とそのSS41に溶射処理したもの、および火炉水壁管に使用されて

いるボイラ用鋼管の炭素鋼STB42、STBA24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、溶射面を除いた全ての面を機械研磨(▽▽▽)後、アセトンにて脱脂乾燥を施した。

溶射処理(高温耐食性を目的した表面処理)したSS41は高温硫化腐食に対する材料の耐食性を見るために用いた。溶射材料および溶射方法を表2に示す。

表2 溶射処理材

	溶射材料	溶射材料の形状	溶射方法	膜厚
A	50Cr-50Ni	ワイヤ	ガスワイヤ溶射	300~400μm
B	20Cr-80Ni	パウダー	プラズマ溶射	200~300μm
C	50Cr-50Ni	パウダー	プラズマ溶射	200~300μm
D	M-CrAlY	パウダー	プラズマ溶射	200~300μm

表3 実験条件

実験温度: 500℃、700℃
実験時間: 50Hr
パイライト塗布量: 75mg/cm <sup>2</sup> (74μm以下に粉砕して塗布)
模擬ガス: 燃焼ガス雰囲気(酸化性雰囲気)
O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> (4%+16%+0.25%+残り)
還元性雰囲気
CO <sub>2</sub> +CO (40%+残り)
SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +CO+N <sub>2</sub> (0.25%+40%+40%+残り)
H <sub>2</sub> S*+CO <sub>2</sub> +CO+N <sub>2</sub> (0.13%+40%+40%+残り)
* 還元性雰囲気中のH <sub>2</sub> S濃度0.13%はSO <sub>2</sub> 濃度換算で0.25%となる。

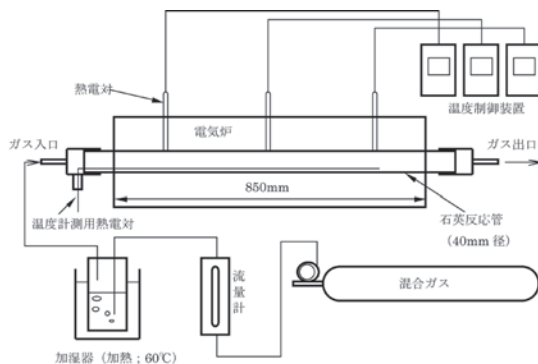


図4 高温腐食装置概要

## ②試験条件

供試材にパイライト（黄鉄鉱）を塗布し、燃焼ガス雰囲気と還元性雰囲気（CO+CO<sub>2</sub>）を模擬したガスを流速約 20cm/min で流しながら、図 4 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 44mm の石英製炉芯管（均熱域約 400mm）を有し、1,000℃までの昇温が可能である。

各々の雰囲気組成は表 3 に示すとおりである。試験終了後、スケールを除去し、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。

### 4.2 実験結果および考察

#### ①パイライトによる高温硫化腐食

図 5 は燃焼ガス雰囲気中で供試材にパイライトを塗布したものと、しないものの試験温度 500℃、試験時間 50Hr 後の腐食量を示したものである。

各供試材ともパイライトを塗布したものは、塗布しないものに比べて、4 倍以上の腐食量を示し、パイライトの腐食性が高いことがわかった。一方、溶射材では、パイライトを塗布しないものは腐食せず、塗布したものでも 10cm<sup>2</sup>/mg 以下の腐食量で、溶射による耐食効果が確認された。

試験後パイライトは灰緑色から茶色に変化し、式 (2) の反応により酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が形成され

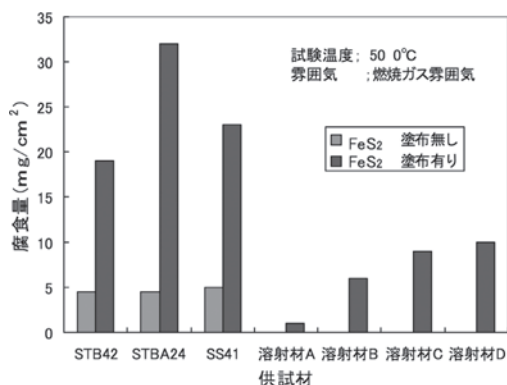


図 5 燃焼ガス雰囲気下での硫化鉄 (FeS<sub>2</sub>) による腐食

たものとする。

図 6 は還元性雰囲気 (CO+CO<sub>2</sub>) でのパイライトによる供試材の腐食量をみたものである。燃焼ガス雰囲気での試験結果と同様、パイライトを塗布した供試材は、塗布しないものに比べていずれも腐食量が大きかった。

石炭の燃焼状態によっては、未燃焼粒子が火炉伝熱管に付着する場合もあり、その際、付着灰中にパイライトが存在すると、燃焼ガス雰囲気でも還元性雰囲気 (CO+CO<sub>2</sub>) でもパイライトによる高温硫化腐食式 (3)、(4)、(5) が発生することを実験室的に確認した。

#### ② CO-SO<sub>2</sub> による高温硫化腐食

還元性雰囲気下での火炉伝熱管の腐食として、CO-SO<sub>2</sub> による腐食試験を実施し、図 7 の結果を得た。パイライト無しでも、CO+CO<sub>2</sub> の還元性雰囲気中に SO<sub>2</sub> が存在すると明らかに腐食量が増加することがわかった。これは式 (9)、(10) の腐食反応が生じたもので、腐食性生物中に FeS が存在することを確認した。

ところで、CO-SO<sub>2</sub> だけでなく、C-SO<sub>2</sub> による高温硫化腐食（下記式 (11)、(12)）も熱力学的に起こりうる可能性があり、高温硫化腐食の発生機構はいろいろな要因が絡み合っで発生する可能性もある。

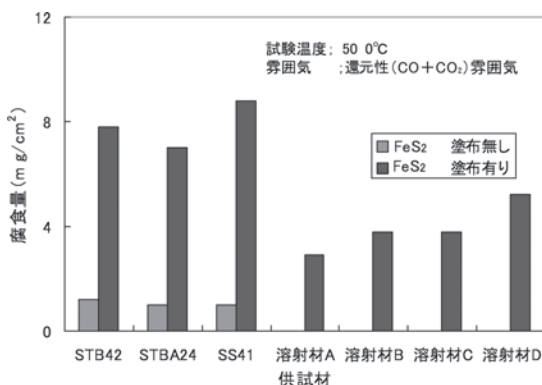


図 6 還元性雰囲気下での硫化鉄 (FeS<sub>2</sub>) による腐食

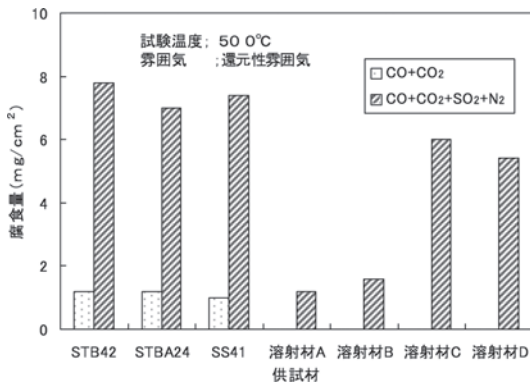


図7 還元性雰囲気 (CO-SO<sub>2</sub>) による腐食

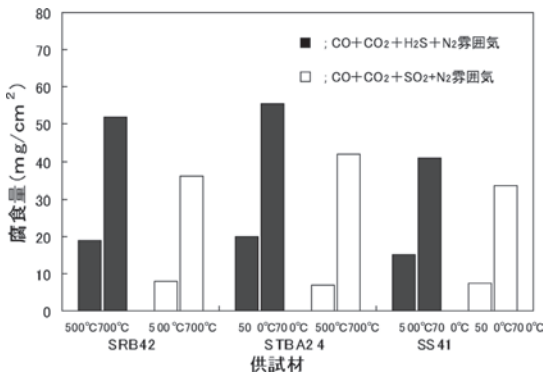
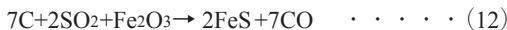
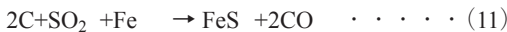


図8 試験温度と腐食量の関係



③温度が高温硫化腐食に及ぼす影響

図8は試験温度と腐食量の関係を示したもので、CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+N<sub>2</sub>とCO+CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>の両還元性雰囲気について測定したものである。いずれの雰囲気とも供試材の腐食量は温度に依存し、高温になるほど大きくなることがわかった。また、H<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>では、明らかに腐食性が異なりH<sub>2</sub>SのほうがSO<sub>2</sub>に比べ、2倍近い腐食性をもつことを示した。

5. まとめ

石炭焚ボイラの火炉水壁管等の放射領域での腐食として高温硫化腐食に着目し、パイライトによ

る燃焼ガス雰囲気および還元性雰囲気 (CO+H<sub>2</sub>S、CO+SO<sub>2</sub>) での腐食性について伝熱管 (STB42、STBA24) および溶射材 (SS41) を用いて腐食試験を行い、下記の結果を得た。

- ① 石炭中のパイライトによる高温硫化腐食はガス雰囲気により影響され、還元性雰囲気 (CO+CO<sub>2</sub>) よりも燃焼ガス雰囲気 (O<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>存在下) の方が、腐食性が高いことがわかった。
- ② 高温硫化腐食は石炭中のパイライトによるもののほか、還元性雰囲気 (CO) 中にSO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sが存在することによっても発生する。
- ③ 鋼材を溶射処理することによって、高温硫化腐食が低減される。
- ④ この腐食では温度に左右され、伝熱管表面温度が高いほど腐食量は増加する。

参考文献

- 1) 茂田、梶ヶ谷 :IIC レビュー、Vol.34、2005、p32~p38
- 2) 茂田 :IIC レビュー、Vol.42、2009、p14~p18



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