

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	微粉炭火力ボイラ蒸発管の還元性雰囲気における硫化腐食挙動－腐食損傷部位の特定とその腐食速度予測－
Title(English)	
著者(和文)	南島 晋
Author(English)	Shin Najima
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9752号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 重成,竹山 雅夫,西方 篤,小林 能直,上田 光敏
Citation(English)	Degree; Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9752号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

平成 26 年度 学位論文
微粉炭火力ボイラ蒸発管の還元性雰囲気における硫化腐食挙動
ー腐食損傷部位の特定とその腐食速度予測ー
南島 晋

要約

国内の微粉炭火力では、NO_x 低減強化方策として、低 NO_x バーナや NO_x を還元させる範囲を広くした拡大還元燃焼法などが採用されている。この燃焼法では、バーナゾーンから二段燃焼空気投入ポートの領域で硫黄分を含んだ強い還元性の燃焼ガス環境が生成し、ボイラ火炉水冷壁蒸発管が著しく腐食減肉する損傷（硫化腐食）が国内複数のプラントで多数発生している。プラントの安定運用や定期検査工期短縮の観点から、蒸発管の硫化腐食部位を効率よく検査・検知すること、プラントの安定運転とメンテナンスコスト削減の両立等が要求されており、そのためには、管の交換や耐食コーティング施工などの硫化腐食対策の可否や頻度を適切に判断する必要がある。

本論文はこの微粉炭火力ボイラ蒸発管の硫化腐食損傷に関する工学的な問題に対して、①迅速に硫化腐食発生箇所を特定できる非破壊検査手法、②多ガス種が混在する複雑な雰囲気中の蒸発管材の硫化腐食速度予測手法を提案することを目的として研究したもので、全 8 章から構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章 序論

本章では、国内の微粉炭火力における現状の腐食問題を概観するとともに、複数の実機プラントの硫化腐食実態を調査し、硫化腐食は比較的新しいプラントで顕著であること、その腐食挙動はプラントによらず類似すること、硫化腐食は局所的に生じ、その挙動および速度は経時的に変化していること、さらに、近年は硫化腐食範囲が拡大もしくは腐食部位が移動する傾向がみられることを述べた。これらの知見から、迅速に硫化腐食発生箇所を特定できる非破壊検査手法が必要であること、また、これまでの硫化腐食研究で報告されている評価手法では、多ガス種が混在する複雑な雰囲気中の硫化腐食挙動の評価は困難であり、新たな評価指標を用いた蒸発管材の硫化腐食速度予測手法を提案することが必要であることを指摘し、本論文の意義、目的および構成について述べた。

1.1	はじめに	1
1.2	微粉炭火力ボイラの概要	1
1.2.1	微粉炭燃焼方式	
1.2.2	国内利用石炭性状	
1.2.3	火炉水冷壁の構造	

1.2.4	低 NO _x 燃焼技術	
1.3	微粉炭火力ボイラ蒸発管の硫化腐食実態	8
1.3.1	実機硫化腐食実態調査実施プラント	
1.3.2	実機硫化腐食実態調査方法	
1.3.3	蒸発管の外観観察結果	
1.3.4	蒸発管腐食生成物の皮膜構造	
1.3.5	硫化腐食挙動の経時変化	
1.3.6	溝状腐食部の観察結果	
1.3.7	近年の微粉炭火力ボイラ蒸発管の減肉形態	
1.3.8	実機硫化腐食実態調査のまとめ	
1.4	高温硫化腐食研究	35
1.4.1	H ₂ -H ₂ S 雰囲気における各種 Fe 基合金の硫化研究	
1.4.2	石炭燃焼模擬雰囲気における各種合金の高温腐食研究	
1.4.3	火炉水冷壁蒸発管材の硫化腐食研究	
1.4.4	従来の硫化腐食速度予測手法	
1.4.5	H ₂ S 濃度以外の硫化腐食評価手法	
1.4.6	現用の硫化腐食検査法	
1.5	硫化腐食の課題抽出と本論文の目的.....	41
1.6	本論文の構成.....	42

第 2 章 微粉炭火力ボイラの硫化腐食発生箇所特定手法の提案

本章では、蒸発管表面付着灰中の Zn 含有量と管の硫化腐食部とに定性的な相関があることを発見し、その発見に基づき、付着灰中の Zn 含有量を測定することにより腐食箇所を特定する新たな非破壊検査手法を提案した。本手法は、既に現場の検査に適用しており、定期検査時の腐食箇所特定に極めて有効であることを実証した。

2.1	はじめに	50
2.2	現状の硫化腐食検査手法.....	50
2.3	硫化腐食部と腐食軽微部の管表面付着灰組成の違い	51
2.4	管表面付着灰中 ZnS 濃化メカニズム	53
2.5	管表面 ZnS 付着と石炭燃焼ガス組成の関係	58

2.6	硫化腐食発生箇所特定手法の提案	58
2.7	本手法の実機適用例	60
2.8	まとめ	66

第3章 低合金鋼の硫化腐食挙動に及ぼす実効酸素、硫黄分圧の影響

本章では、燃焼ガス温度での平衡値として燃焼ガス組成を求め、求めた燃焼ガス中の主成分である CO、CO₂、H₂、H₂O、H₂S 混合ガスから、腐食反応に寄与する酸素および硫黄分圧を管表面温度での平衡値として算出し、これらを「実効酸素分圧および硫黄分圧」と定義した。これらの実効分圧を用いて、蒸発管材（低合金鋼 STBA24(Fe-2.25Cr-1Mo)）の 500 °C における硫化腐食挙動を実験的に評価すると、実機想定雰囲気範囲における低合金鋼の腐食挙動は異なる 3 腐食領域に区分できることを明らかにした。この結果に基づき、「実効酸素分圧および硫黄分圧」を腐食挙動を評価する新たな指標として提案した。

3.1	はじめに	68
3.2	実機腐食雰囲気中の空気比および温度依存性	68
3.2.1	石炭燃焼ガス組成の空気比および温度依存性	
3.2.2	石炭燃焼雰囲気における酸素および硫黄の平衡分圧	
3.2.3	H ₂ S 濃度による腐食評価の課題	
3.3	本研究で用いた硫化腐食評価指標	79
3.4	低合金鋼の硫化腐食挙動と実効酸素、硫黄分圧の相関	83
3.4.1	実験方法	
3.4.2	結果と考察	
3.4.3	実効分圧と硫化腐食挙動の相関と腐食領域区分	
3.5	まとめ	98

第4章 実効分圧一定条件下での

低合金鋼の硫化腐食挙動に対するガス濃度依存性

本章では、実効分圧が一定の下、材料温度 500 °C における低合金鋼 STBA24 の硫化腐食挙動におよぼす各ガス濃度の影響について検討し、硫化腐食挙動はガス濃度の依存性を示すこと、その依存性は腐食領域によって異なることを明らかにするとともに、各ガス濃度が腐食領域に影響する範囲を明確にした。このことから実効分圧に加えてガス濃度の影響を考慮すれば、より正確な硫化腐食挙動評価が可能となることを明らかにした。

4.1	はじめに	101
4.2	実験方法	102
4.2.1	供試験片	
4.2.2	試験装置	
4.2.3	試験方法	
4.3	硫化腐食挙動に及ぼす H_2 、 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 の影響	103
4.3.1	試験ガス条件	
4.3.2	腐食領域 I における H_2 、 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 濃度依存性	
4.3.3	腐食領域 III における H_2 、 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 濃度依存性	
4.4	低合金鋼の硫化腐食挙動に及ぼす CO 、 CO_2 の影響	119
4.4.1	試験ガス条件	
4.4.2	各腐食領域における CO と CO_2 の濃度依存性の有無	
4.4.3	腐食領域 I における CO/CO_2 濃度比変化の影響	
4.4.4	低合金鋼の硫化腐食挙動に及ぼす CO 、 CO_2 濃度依存性	
4.5	まとめ	123

第 5 章 低合金鋼の硫化腐食挙動に対する材料温度依存性

本章では、第 3 章で提案した腐食指標は低合金鋼 STBA24 の材料温度 500 °C だけでなく、450 °C と 550 °C における硫化腐食挙動にも適用できることを明らかにして、各材料温度での腐食領域境界を明確にした。第 3 章から本章の結果より、実機で想定される材料温度および燃焼ガス組成の範囲における蒸発管材（低合金鋼）の硫化腐食挙動の評価法を新たに提案した。

5.1	はじめに	126
5.2	実験方法	126
5.2.1	供試験片	
5.2.2	試験装置	
5.2.3	試験方法	
5.3	各材料温度における硫化腐食挙動と実効分圧の相関	127
5.3.1	試験ガス条件	
5.3.2	結果と考察	
5.3.3	各材料温度での実効分圧による腐食領域区分	

5.4	各材料温度における腐食挙動に対するガス濃度依存性.....	135
5.4.1	試験ガス条件	
5.4.2	結果と考察	
5.5	まとめ.....	145
5.6	実機と実験検討の硫化腐食皮膜構造の比較.....	147

第6章 低合金鋼の硫化腐食挙動に及ぼす雰囲気変動の影響

本章では、腐食予測の更なる最適化を目的として、実際の微粉炭火力ボイラ炉内で想定される雰囲気の経時的な変動を評価し、硫化腐食挙動に及ぼす腐食領域をまたぐ雰囲気変動の影響について検討し、雰囲気変動により、腐食生成物から構成される表面皮膜のはく離挙動が第3章で明らかにした腐食領域により異なることを明らかにした。

6.1	はじめに	150
6.2	実験方法	150
6.2.1	供試試験片	
6.2.2	腐食試験装置	
6.2.3	試験条件	
6.3	試験結果	153
6.3.1	変動周期と質量変化量の関係	
6.3.2	各変動条件で生成した腐食生成物皮膜構造	
6.3.3	皮膜のはく離挙動に対する酸化硫化雰囲気変動の影響	
6.3.4	初期導入ガスの違いが腐食挙動へ及ぼす影響	
6.4	考察	161
6.4.1	変動周期と皮膜構造	
6.4.2	変動周期と皮膜はく離	
6.5	酸化硫化雰囲気変動が腐食速度へ及ぼす影響	164
6.6	まとめ.....	167

第7章 低合金鋼の硫化腐食速度予測手法の提案と実機適用

本章では、第6章までの結果に基づき、実効分圧、腐食領域、温度をパラメータとした簡便な硫化腐食速度予測法を提案すると共に、提案した腐食速度予測法により、実機の減肉速度の推定が出来ることを示した。

7.1	はじめに	169
7.2	実験方法	169
7.2.1	供試試験片	
7.2.2	腐食試験装置	
7.2.3	試験方法	
7.2.4	試験ガス条件	
7.3	試験結果および考察	171
7.3.1	各腐食領域における腐食速度則	
7.3.2	各腐食領域における腐食速度定数	
7.3.3	腐食速度予測式の導出	
7.3.4	腐食領域Ⅱにおける腐食速度予測	
7.4	低合金鋼の硫化腐食速度予測手法	182
7.5	硫化腐食速度予測手法の実機適用	187
7.5.1	評価位置の選定	
7.5.2	評価方法	
7.5.3	硫化腐食環境評価結果	
7.5.4	評価期間における減肉量と生成した皮膜構造	
7.5.5	実測減肉量と腐食速度予測手法による推定減肉量の比較	
7.5.6	腐食速度予測手法の高度化に向けて	
7.6	まとめ	199
第 8 章 総括		201

本章では、本研究で得られた知見を総括した。