

(672) コークス乾式冷却ガス中におけるボイラ管材の高温硫化腐食

石川島播磨重工業(株) 技研 ○美野和明 大友 暁

1. 緒言 CDQ (Coke Dry Quenching) 設備の循環ガスは少量の H_2S や COS を含むために、熱回収ボイラ管材で高温硫化腐食が起こることがある。さて、循環ガスの酸素分圧は平衡計算では、例えば $500^\circ C$ で $10^{-20} \sim 10^{-30}$ atm と極めて低いが、実際は未反応酸素が 1×10^{-2} atm 以下で残存することがある。酸素ポテンシャルの増大は一般に硫化を軽減させることが知られているが、本研究では低合金鋼において逆に加速する場合もあるという知見を得たので報告する。

2. 実験方法 所定のガス組成に調合した数種類のボンベ入りガスを混合して、 H_2 : 4~6%、 CO : 13~18%、 H_2O : 2~2.5%、 CO_2 : 4~6%、 N_2 : 残をベースにした試験ガス中の O_2 量を 0~0.7%、 H_2S 量を 0.004~0.7% の範囲で変化させた。試験ガスの圧力は大気圧、流速は 0.2 cm/s である。供試材は STBA22 (1% Cr-0.5Mo 鋼) および SUS321 であり、脱スケールはワイヤブラシで機械的に除去した。

3. 結果 入口ガス組成の H_2S 量を一定にした条件で、STBA22 における硫化腐食深さにおよぼすガス中への 0.7% O_2 添加の影響を調べた結果を図 1 に示す。酸素注入した時の出口ガス中には 0.1% 前後の未反応酸素が残存していた。0.02% H_2S で $520^\circ C$ の場合を除いて、酸素添加により腐食量は増大した。硫化が抑制された場合には、表面に一樣な酸化層が認められたが、逆の場合には、かなり初期の段階に硫化物と酸化物が混在したスケールが生成する(写真 1)。長時間腐食させると、写真 2 のような多層構造が認められ、酸化/硫化の繰返しが起きていることが EPMA により推察された。 $Fe_2(SO_4)_3$ は X線回折では確認できなかった。なお、SUS321 では本実験の範囲内でこのような加速現象は認められず(図 2)、硫化物と母相の間に酸化物が何れの場合にも観察された。

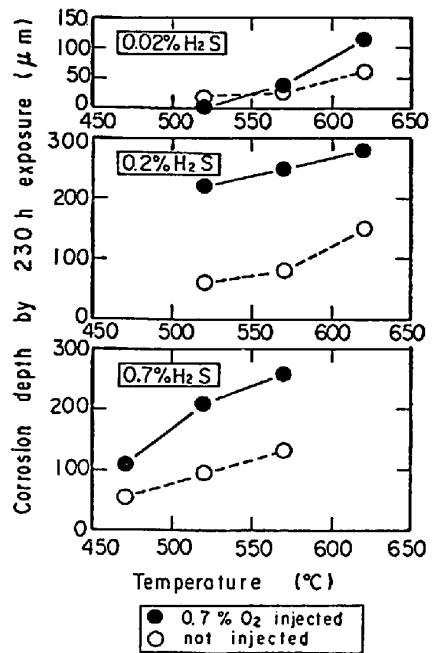


図 1. STBA22 の硫化に及ぼすガス中 O_2 添加の影響

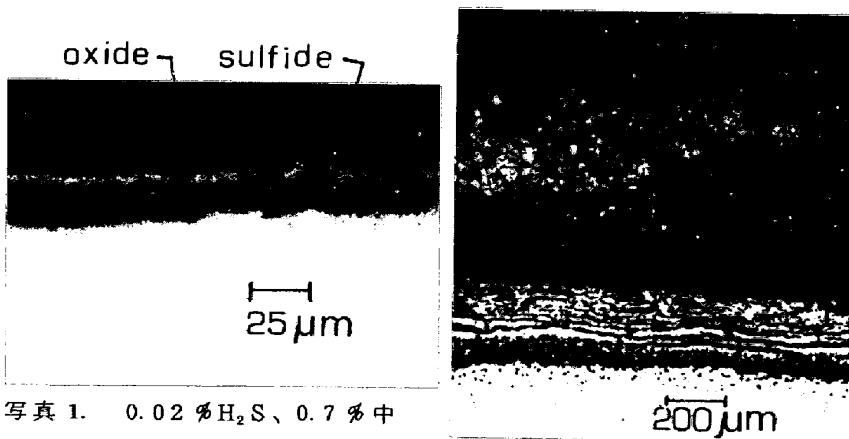


写真 1. 0.02% H_2S 、0.7% 中で $620^\circ C$ 、15h 加熱 (STBA22)

写真 2. 0.2% H_2S 、0.7% O_2 、 $570^\circ C$ 、230h

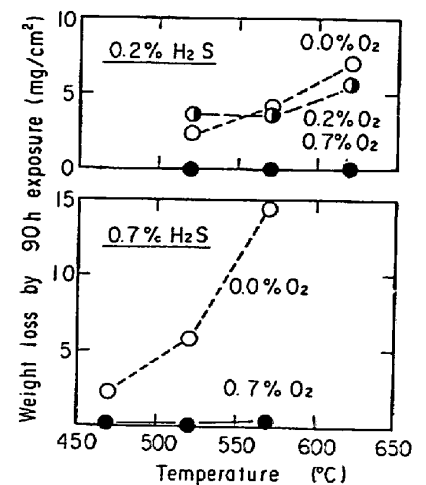


図 2. SUS321 の場合