

副生ガス配管の腐食メカニズムと配管更新基準の検討

(株)神戸製鋼所 学生会員 ○伊藤 義浩
九州大学大学院 正会員 貝沼 重信

(株)神戸製鋼所 非会員 山下 岳史

1. はじめに 国内鉄鋼業の設備は稼働後 30 年以上経過しており、近年、建設時には想定外の損傷や劣化等の問題が顕在化してきている。特に、副生ガス配管に対する設備更新の判断基準が明確ではないために、破損発生後に部位補修（パッチ溶接）するなど事後保全的な管理が行われてきた。また、部位補修については、経験的な知見や破損部位近辺の肉厚測定結果に基づき、主として定性的な判断により選定されてきた。そこで、本研究では設備の損傷状況（減肉部位・減肉速度等）を定量的に把握し、損傷の原因やメカニズムを明らかにすることで、設備更新基準を検討することを目的とした。

2. 実験方法 製鉄所内の副生ガス配管のうち、主要な高炉ガス配管（以下、BFG 配管）、転炉ガス配管（以下、LDG 配管）、コークスガス配管（以下、COG 配管）について、直近の数年間に実施された超音波による測定値を用いて、損傷状況を定量的にまとめた。腐食原因を明らかにするために、ガス配管毎の内面腐食生成物の X 線回折分析を実施した。更に、実機の腐食環境評価をするために、配管ドレン水の pH を測定した。

3. 実験結果ならびに考察 上記に示す 3 つの配管の仕様とガス組成一覧を表 1 に、副生ガス配管毎の最大腐食速度とその発生割合を図 1 に示す。最大減肉速度は BFG=LDG>COG となり、配管種類により最大減肉速度が異なることが明らかとなった。X 線回折によるガス配管毎の内面腐食生成物結果を表 2 に示す。BFG, LDG 配管からは炭酸腐食由来である炭酸鉄の生成が確認された。一方、COG 配管では炭酸鉄は検出されず、水+溶存酸素由来の水酸化鉄の生成が確認された。表 1 に示されるように、BFG 配管, LDG 配管には、それぞれ約 20%, 約 10% の炭酸ガスが含まれており、それが生成するドレン水に溶解して炭酸腐食が進行したと考えられる。一方、COG 配管は炭酸ガスの含有する割合が低いことに加えて、配管内の最高圧力が低いため、BFG, LDG 配管に比べて炭酸ガス分圧が低くなり、ドレン水への溶解量が少なくなり、炭酸腐食が進行せずに水+溶存酸素のみによる腐食が進行したと考えられる。次に、BFG, LDG, COG 配管のドレン水 pH を測定した、結果、BFG, LDG 配管は出口付近の pH が中性～弱酸性領域（5.5～8.1）であるのに対して、配管の下流になるにつれてドレン水の pH は酸性領域（4.1～5.0 付近）まで低下した。これは炭酸ガスの溶解度の温度依存性に寄ると考えられる。出口付近が約 40～60℃ に対して下流付近では大気温度近くまで低下するために、炭酸ガスの溶解量が増して pH が低下したと考えられる。一方、COG 配管は配管出口から下流付近まで pH は中性（7 付近）で一定である。これは、出口付近の温度が大気温度であることに加えて、炭酸ガス分圧も小さいため、炭酸ガスの溶解による pH への影響が小さいためと考えられる。一般的に、水+溶存酸素の場合、pH が 3～4 程度まで低下しないと腐食速度は急激に上昇しないことが知られているが、炭酸腐食の場合、反応式でも示すように遊離炭酸（溶解炭酸）が水素の供給元になるために、pH が 6～7 程度でも腐食速度が上昇することが知られており¹⁾、BFG, LDG で炭酸腐食が進行していると考えられる。また、配管では炭酸ガスの溶解以外にも pH を低下させる要因があり（例：ギ酸、酢酸の溶解）、その場合は、 H_2CO_3 （遊離炭酸）の量が変化する。そのため、pH と CO_2 溶解量を管理する必要があり炭酸腐食速度の管理には pH と CO_2 溶解量（ CO_2 分圧、温度）が重要な管理基準になると考えられる。そこで、ドレン水 pH と炭酸ガス溶解量（計算値）[mg/l] と腐食速度の関係を調査して、結果を図 2 に示す（ドレン水 pH は、採取したドレン水の pH 測定値を示す。また、炭酸ガス溶解量は、炭酸ガスの溶解度と分圧からヘンリーの法則を用いて算出した計算値を示す。腐食速度は、ドレン水の採取付近を超音波測定（配管円周報告に 8 点測定）した測定値と元板厚みから腐食速度（最大腐食速度）を算出した実測値を示す）。図 2 に示すように、pH が 6.5 以下、 CO_2 溶解量が 200mg/l 以上の範囲で約 0.2～0.3mm/年程度の最大減肉速度を示すことが明らかとなった。

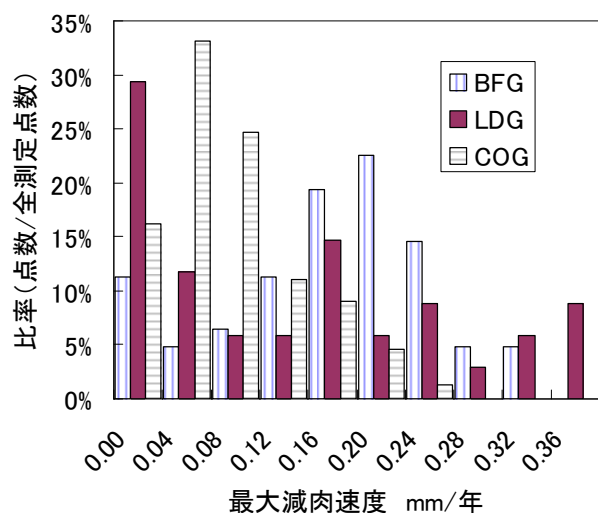
4. まとめ 副生ガス配管では、ガス主成分である炭酸ガスがドレン水に溶解し、炭酸腐食を生じさせることで、減肉が

進行することが明らかとなった。更に、ドレン水pHが6.5以下、CO₂溶解量が200mg/l以上の範囲で約0.2～0.3mm/年程度の最大減肉速度を示すことが分かり、配管を管理する際には重要な基準となる。

表 1. BFG, LDG, COG 配管の仕様とガス組成一覧

	口径	肉厚	最高 圧力	組成(%)					
	A	mm	kPa(G)	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CmHn
高炉ガス	φ 1100～φ 5000	6～16	9	20.5	22	—	2.5	54	—
転炉ガス	φ 1000～φ 2600	6～9	11	70	9.5	—	0.5	20	—
コークスガス	φ 300～φ 2400	6～8	6.5	6.9	2.6	0.7	56	1.8	3.4

表 2. ガス配管毎の内面腐食生成物の分析結果



	BFG	LDG	COG
炭酸鉄(FeCO ₃)	22～64.7	19.1～58.4	0.0
オキシ水酸化鉄(FeOOH)	2.3～2.4	3.2	6.8～30.6
Fe ₃ O ₄	0	1.3～1.8	3.5～5
ZnS	1.9～15.8	1.2～13	0.0
FeS	2.7	0.0	0.0
PbS	0.9	0.0	0.0
C	0.4	14.3	0.0
S	0.3	0.0	9.5
Fe	0.0	0.0	0.5
非晶質	59	26.5～50.8	65.9～78.2

図 1. ガス配管毎の最大腐食速度[mm/y]と発生割合[%]

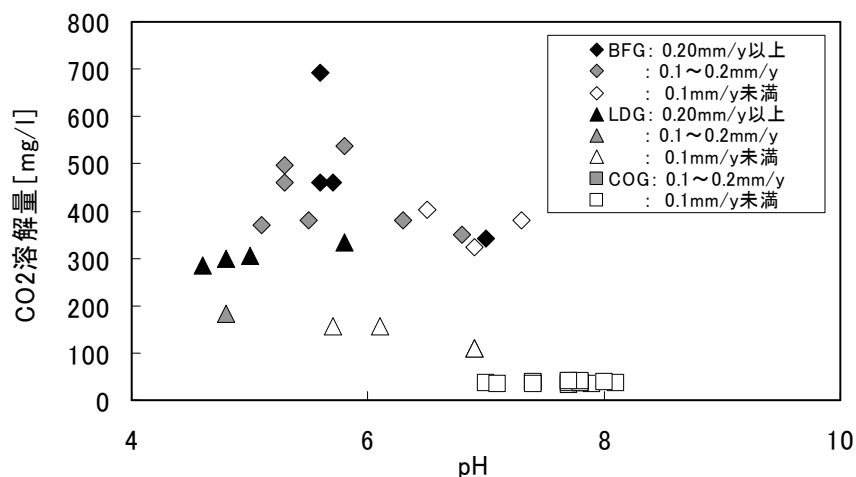


図 2. ドレン水 pH (実測値) と CO₂ 溶解量 (計算値) と最大腐食速度[mm/y]の相関

参考資料

1) 材料と環境, vol. 44, P683-689 (1995)

“湿性炭酸ガス腐食の事例と発生条件” 松島巖 (NKK 総合材料技術研究所)