石炭ガス化炉における熱電対保護管材料の高温腐食

安富寿徳*, 高橋 学**, 西條利幸***

* 電源開発株式会社

** 日本重化学工業株式会社

*** 株式会社岡崎製作所

High Temperature Corrosion of the Thermocouple Protection Tubing in the Coal Gasification Furnace

Toshinori Yasutomi*, Manabu Takahashi** and Toshiyuki Saijyo***

* Electric Power Development Co., Ltd

** Japan Metals and Chemicals Co., Ltd

*** Okazaki Manufacturing Company

The purpose of this study is to improve the life of sensors used to monitor the internal temperature of a coal gasification furnace, which has a strong reducing atmosphere. This paper reports the results of a comparison study of corrosion between protection tubes made from chromium, known for corrosion resistance, and iridium, commonly used in this application. It was confirmed during this study that the pure chromium tube had a life at least 2.5 times longer than that of a pure iridium tube.

Key words : coal gasification furnace, high purity chromium protection tube, EAGLE furnace, generation facilities

1. 緒 言

石炭は火力発電用燃料として埋蔵量と安定調達の観点から有効と考えられており, 更なる発電効率の向上と環境負荷の低減を目指し石炭ガス化発電技術が促進されている。一方で石炭ガス化炉は非常に過酷な環境下にあるため, 装着部材は非常に短寿命になる問題が生じている。多くの耐熱, 耐食材料は酸化性の強い雰囲気での使用が前提に設計されていることが多く, 石炭ガス化炉のような還元性の強い雰囲気においては十分な耐久性のある材料がないのが実情である¹⁾。

ところで, ガス化炉内の温度監視は長期安定に発電を続けるためには非常に重要であるが, 温度センサーの寿命が短いという問題が生じている。この温度センサーは熱電対とその保護管で構成されているが, 現在のところ最も耐久性が認められた保護管材料は純イリジウム材であった。しかしながら, この純イリジウム材は白金系物質に属し, 非常に高価であることから経済性を兼ね備えた新しい材料が求められていた。今回, 筆者らは高い耐食性を示す元素として知られている純クロム材に着目し温度センサーの保護管の製作を試みた。純クロム材は高い耐食性は認められていたものの, 難加工性材料であることから製品化することができていなかったが, 鋳込み成形法により保護管の製作が可能となったため, 実機挿

着して腐食性を評価した。本稿ではこれまで用いられていた純イリジウム材と今回新たに製作した純クロム材の耐高温腐食性について検討した結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

純度 99.95% の純イリジウム (A 社製) と純度 99.8% の純クロム (日本重化学工業製) により温度センサー用保護管を製作し, 実機挿着用試料とした。保護管形状は純イリジウム材 ($\phi 8 \text{ mm} / \phi 6 \text{ mm}$), 純クロム材 ($\phi 17 \text{ mm} / \phi 6 \text{ mm}$) である。

2.2 装置及び試験条件

実機試験に用いた試験炉は福岡県北九州市にある J-POWER 若松研究所のガス化炉設備であり, 試験炉概要を Fig. 1 に示す。本プロセスは酸素吹 1 室 2 段旋回型噴流床 (ドライフィード) 方式であり, EAGLE ガス化炉と呼ばれるものである。EAGLE ガス化炉は NEDO (新エ

Fig. 1 Summary of the gasification furnace.

* 〒 808-0111 北九州市若松区柳崎町 1 (1, Yanagasaki-machi, Wakamatsuku, Kitakyushu, 808-0111 Japan)

** 〒 104-8257 東京都中央区新川 1-17-25 (1-17-25, Shinkawa, Chuo-ku, Tokyo 104-8257 Japan)

*** 〒 651-2241 神戸市西区室谷 1-2-4 (1-2-4, Murotani, Nishi-ku, Kobe, 651-2241 Japan)

エネルギー・産業技術総合開発機構)と J-POWER(電源開発株式会社)が多目的利用可能な石炭ガス製造技術の開発を目指した EAGLE プロジェクトにおいて整備された、石炭処理量 150t/day 規模のパイロットプラントである²⁾。

ガス化炉内に投入された燃料は、熱分解反応により揮発分とチャー(未燃炭素と灰分からなる微粉炭粒子)となり、チャーは CO_2 や H_2O によりガス化される³⁾。

【ガス化反応】

供試材はこのガス化炉の下段バーナー付近に挿着した。供試材挿着部付近の温度は 1350°C 程度である。試験中に使用した石炭ガス化炉用燃料 A は全水分量が 20~27%、固定炭素分が 42~45%のものであり、灰化後の酸化物主成分は Table 1 の通りである。

2.3 腐食性の評価

腐食性については、回収した保護管材の外観と切断面を SEM(走査型電子顕微鏡)及び EDS(エネルギー分散型 X 線分析)により観察し、スケールや内部侵食の有無によって評価した。また、温度センサーをガス化炉に挿着し運転開始から温度センサーの温度指示がなくなった時点までの期間を寿命として評価した。

切断面の観察用試料については回収した各々の試料の先端部を GC 砥石により湿式切断の後、エメリーペーパーにて #1500 まで湿式研磨し、ダイヤモンド研磨にて鏡面として観察用の試料を得た。

3. 実験結果

3.1 試料の外観

純イリジウム及び純クロム保護管を炉内より回収した状態を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。純イリジウム保護管は

Table 1 Oxide chief ingredient after the fuel A ashing

酸化物	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
%	42.8	15.61	12.13	11.51	5.4	6.93

Fig. 2 Appearance of the iridium protection tube after use in a gasification furnace.

Fig. 3 Appearance of the chromium protection tube after use in a gasification furnace.

先端部に金属光沢を示す氷柱状の物質が強固に付着しており、重力が作用する方向へ成長していた。一方、純クロム保護管は先端部がやや減肉しているように見受けられるものの付着物はほとんど認められなかった。

3.2 試料断面の状態

純イリジウム保護管切断面の SEM 像を Fig. 4 に示す。純イリジウム保護管の付着部と基材界面には亀裂が認められたものの、基材内部には認められなかった。Fig. 5 に示す EDS 分析後のデジタルマッピング図からは、付着物の主成分が鉄であること、この付着物にイリジウムが拡散していることが認められた。基材表層には鉄が拡散していた。

純クロム保護管切断面の SEM 像を Fig. 6 に示す。純クロム保護管は基材肉厚の減少は認められるものの純イリジウム保護管に見られたような炉内からの付着物もなく、基材内部に亀裂なども認められなかった。Fig. 7 に

Fig. 4 SEM image of the iridium protection tube section after use in a gasification furnace.

Fig. 5 EDS mapping of the iridium protection tube section after use in a gasification furnace.

Fig. 6 SEM image of the chromium protection tube section after use in a gasification furnace.

Fig. 7 EDS mapping of the chromium protection tube section after use in a gasification furnace.

示す EDS 分析後のデジタルマッピング図からは、イリジウムでみられた基材表層への鉄の拡散は認められなかった。

3.3 試料の寿命

純イリジウム材は、ガス化炉運転開始後 200 時間で温度指示を示さなくなった。純クロム材は同様に 500 時間で温度指示を示さなくなった。

4. 考 察

純イリジウムにて製作された保護管の付着物は EDS 分析の結果、鉄を主成分とするものであることが判った。この付着物は燃料成分に由来する鉄分が還元性雰囲気であるガス化炉内で鉄に還元され保護管表面に強固に付着し、次第に純イリジウムと合金化したものと推察される。

これによりイリジウム純度が低下し、基材表層の低融点化や基材との熱膨張差によって亀裂が生じ、保護管としての機能を維持し得なくなったと思われる。

純クロム保護管については、本分析結果では観察できなかったが、保護管表面にクロム酸化物が形成されていたものと推察される。この層が剥離するため、純イリジウム保護管に見られたような付着物がなかったのではないと思われる。

5. 結 言

今回、EAGLE 炉にて実機挿着した純イリジウム保護管及び純クロム保護管の回収品を詳細に分析することで、以下の知見を得ることができた。

- (1) 還元性の強い石炭ガス化炉内において純イリジウム材は燃料中の鉄との反応により保護管表面に氷柱状の大きな付着物が形成されるため、使用の際には考慮が必要である。また、基材内部への侵食が著しく比較的短期間において基材純度が低下し耐食性を維持し得なくなる。
- (2) 同様に石炭ガス化炉内において純クロム材は十分な耐久性を発揮することが認められた。純クロム材は保護管表面で酸化物を形成し剥離を繰り返すことにより減肉すると考えられる。

筆者らは石炭ガス化炉内において純クロム保護管が高い耐食性を維持することを確認できたことは非常に大きな成果ととらえている。なぜならば、材料のコストを低減できることのみならず、長寿命を実現することで、長期にわたり安定した操業が可能となるからである。今回の知見が還元性の強い高温腐食環境下で使用される他部材へも反映され、信頼性と経済性を兼ね備えた設備を検討する際の参考となることを期待したい。

謝辞

本技術開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と電源開発(株)の共同研究として実施しているものであり、経済産業省を始め、関係各位のご支援、ご指導に深く感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) T. Itagaki et al., *Steel and Iron*, 4 (1989).
- 2) T. Yastomi, M. Takahashi and T. Saijo, *Thermal and Nuclear Power*, 64, 678 (2013).
- 3) *Denchuken Review*, 44, 40 (2001).

(Manuscript received February 18, 2015;
in final form June 25, 2015)

要 旨

筆者らは強い還元性雰囲気となる石炭ガス化炉内の温度監視に用いるセンサー寿命の改善を図るべく研究を進め、高耐食性元素で知られるクロムに着目し、純クロム材による保護管を製作し耐久性を評価した。その結果、従来用いていた純イリジウム材の 2.5 倍以上の耐久性が確認された。本報告では純クロム材及び純イリジウム材の腐食性について考察した結果を紹介する。

キーワード 石炭ガス化炉, 純クロム保護管, EAGLE 炉, 発電設備