

超高煙突における防食ライニング材の劣化実態と腐食環境の現場調査

喜田大三 住野正博

Field Investigations of Actual States of Deterioration of Anti-corrosive Lining Materials and Corrosive Environments in Super-tall Chimneys

Daizo Kita Masahiro Sumino

Abstract

The adoption of low-temperature smoke exhaustion in place of high-temperature exhaustion has been a recent trend in various plants. This, however, is resulting in an increase of sulfuric acid content in flue gas, and as a consequence, dewpoint corrosion of parts of chimneys and ducts is now posing a serious problem. Under this circumstance, it is eagerly awaited for the relation between actual deterioration of anti-corrosive lining materials and the corrosive environment in chimneys to be clarified. Therefore, field investigations were conducted to make clear this relation concerning four chimneys with 2 to 12 years elapsed since first starting to discharge smoke. As a consequence, much useful knowledge was obtained about the applicabilities of lining materials such as pumicite, gunite, fiber-reinforced plastics, and baked phenolic coatings, the concentration of sulfuric acid in materials adhering to lining surfaces, and the deterioration conditions of lining materials.

概要

標記ライニング材の適切な選定と耐久性検討の際の資料とするため、通煙後2～12年経過した煙突4基を対象にライニング材（天然抗火石、ガナイト、FRP、フェノール樹脂焼付）の劣化状況と腐食環境条件を調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1) ライニング材の損傷は煙突下部、特に煙道から出た直後の排ガスが衝突する煙突側壁面で顕著になると判断された。(2) 排ガス中の硫酸成分は付着物中で徐々に濃縮され、特に上記側壁面では硫酸濃度が20%以上に達する例も認められた。(3) ライニング材の所期性能を十分に発揮させるには、腐食環境に適した材料の選定が重要である。抗火石は予想以上に透水し易く、ガナイトは耐酸性に不十分のため、酸性凝縮水を発生する低温排ガスには不適である。FRPは適切な樹脂選定で、多量の酸性凝縮水を発生する低温排ガスに適用できる。フェノール焼付は200～400 μ と薄膜であり、またピンホールの存在を予想すれば凝縮水を発生しない排ガスへの適用が望ましい。

1. はじめに

最近建設される各種工場や火力発電所の煙突は公害防止の立場から、その高さや排煙噴出速度がますます高く、速くなる傾向にある。一方、最近の省エネ化に伴い、工場の排煙ガスは従来の高温排出から低温排出へと切換えられたために排ガス中の凝縮硫酸分が増加してきている。そのため、硫酸による煙突および煙道の露点腐食対策がこれまで以上に重要な問題としてクローズアップされてきている。この対策としては周知のように添加剤注入、低酸素運転などととも防食ライニング材の施工が一般的である。

一般に煙突の防食ライニング材には金属材料では耐硫

酸性鋼、ステンレス鋼、非金属材料では無機系のガナイト、キャストブル、耐熱耐酸レンガ、抗火石などがあり、また有機系のフェノール樹脂（焼付型）、FRP（Fiber Reinforced Plastics、繊維強化プラスチック）などがある。しかし、耐食性が良くても経済的に成り立たなかったり、構造材料として不適格であるなどの理由で、いまだに決定的なものは得られていないのが現状である。

また、煙突設計時には各種ライニング材の性能、コストおよび施工上の問題が検討されるが、通煙後においてはライニング材の経年劣化の調査は一般にあまりなされていない。そのため、腐食環境条件とライニング材の劣化実態との関係は十分に把握されていないのが現状である。この関係把握は今後、予定される煙突建設の際のイ

ニシャルコストとランニングコストを含めた経済性を検討する上からも非常に重要である。そこで、ライニング材の適切な選択と耐久性検討の際のデータ蓄積を意図し、点検時を利用して超高煙突を主体に4基の煙突についてライニング材の劣化、損傷状況と腐食環境を調査した。

本報では排ガス条件やライニング材の補修状況などのアンケート調査、ライニング材劣化状況の現場調査およびライニング材表面の付着物やドレン水の化学分析による腐食環境調査の結果を報告する。

2. 煙突概要と補修経歴

表一1に4基の煙突概要と補修経歴を示す。

同表において最も注目されるのは補修経歴がかなり異なる点である。天然抗火石（以下、抗火石という）は通煙後1年半で、ガナイトは毎年、補修している。フェノール焼付は煙突下部こそ通煙6年後に補修しているものの、煙道では毎年、補修している。この膜厚は後述するように200~400 μ と薄いため、防食性能上、塗膜欠陥部の存在は許されない。これに対し、FRPは通煙後4年を経過するが、その間全く補修していない。このことはFRPが耐食性に優れており、樹脂選定と適用する温度条件を誤らなければメンテナンスフリーに近いライニング材になりうることを示唆している。

3. ライニング材の劣化実態

3.1. 抗火石

まず、煙突外部で目についたのは写真一1に示すように、煙道とRC筒体との取合部下面からさび汁の流れた跡があり、その部分のコンクリート面も荒れていたことである。同様の現象は写真一1の反対側で現在、密閉中の煙道取付け口でも認められた。このことから排ガスあるいは凝縮水が抗火石を透過し、エアスペース部分まで達していると思われた。抗火石が凝縮水を透過し易いことは後述する腐食環境調査で確認されている。

煙突内部の調査は煙突底盤から約4m上がりまで実施した。抗火石表面は写真一2に示すように、底盤より約120cm上がりまで黄色付着物で全周に渡り黄変化し、それより高い位置では表面に黒色付着物があるものの健全であり、建設当時のセラミック状表面を呈していた。付着物厚さは1~10mm、黄色付着物は粘着性を有していた。

抗火石および目地材の損傷は煙道から出た直後の排ガ



写真一1 煙突と煙道との取合い部の状態

| 項目 \ 煙突 | A | B | C | D |
|----------|--|---|--|--|
| 煙突形式 | RC造自立形 | 二重管方式（外筒RC造） | 二重管方式（外筒RC造） | 鋼製二筒身鉄塔支持形 |
| 煙突高さ（m） | 82 | 180（内筒）、177（外筒） | 185（内筒）、183（外筒） | 180 |
| 頂部径（m） | 2.6 | 3.75（内筒）、5.8（外筒） | 2.8（内筒）、8.6（外筒） | 3.5 |
| 底部径（m） | 4.2 | 17.5（外筒） | 20（外筒） | 5 |
| 内部ライニング材 | 天然抗火石（150mm厚）組積。排ガスとの接触面は1000℃以上でセラミック化、10cm幅のエアスペース。 | S S41にフェノール樹脂を遠赤外線ヒーターで現場焼付、膜厚180~250 μ 以上。内筒外表面に断熱材を被覆（50mm厚）。 | FRP（二層構造）。耐食層はビニルエステル樹脂、強化層は不飽和ポリエステル樹脂。 | ガナイト吹付（75mm厚）。 |
| 通煙開始年月 | 昭和54年7月 | 昭和50年7月 | 昭和54年12月 | 昭和46年2月 |
| 通煙期間 | 2年（56年8月から排煙停止） | 7年半（58年1月時点） | 4年（58年12月時点） | 12年（58年4月時点） |
| 補修経歴 | 56年1月に実施。煙突、煙道口下部抗火石損傷部、頂部ノズルと抗火石接合部のキャスト部損傷部を耐熱耐酸モルタルで補修。 | 56年に煙突底部を不飽和ポリエステル樹脂モルタルで補修、煙道部は毎年ビニルエステル樹脂のフレイクで補修。 | 全く補修せず。 | 煙突を3ブロックに分け、毎年1ブロックずつ旧ガナイトを除去後、ガナイトを吹付け施工（75mm厚）。3年で全て吹替えを完了する方法でエンドレスに補修。 |

表一1 煙突概要と補修経歴の一覧

スが衝突する底盤から約120 cm 上がりまでの側壁部分で顕著であり、その表層10~20 mm が欠落していた。耐火石の損傷は煙道出口の両サイドでも同様に認められた。また、ステンレス製煙道の内表面はかなり浸食さ

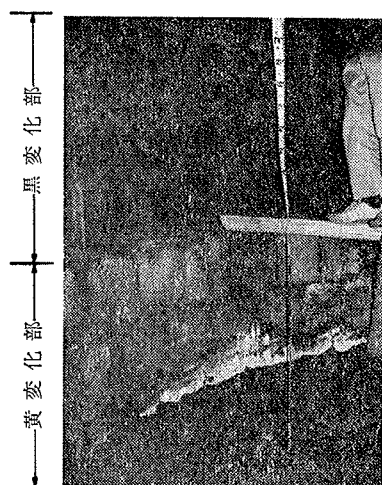


写真-2 煙突下部側壁面の状態

れていた。底盤上には黒色粉末が5~10 cm 厚で堆積していたが、使用している耐熱耐酸レンガは概ね健全であった。

ところで、前述した表-1 に示すように、この煙突は耐火石やキャストブルの損傷部を耐熱耐酸モルタルで補修してから約半年の通煙後、排煙を停止している。この半年の通煙によって、このモルタルは全面的に浮いたり、剝落したりしており、また、このモルタルの下の耐酸キャストブルが劣化して粉状化していた。

3.2. フェノール樹脂焼付塗膜

内筒内部の調査は底部、GL+35 m, 135 m および頂部について実施した。底盤は表-1 に示したように補修後、約2年を経過しているが、全く異常を認めなかった。下部では写真-3 に示すように塗膜の摩耗がGL+0.7~4 m 範囲の全周に発生し、特に煙道から出た直後の排ガスが衝突する位置で顕著であった。塗膜のきれつと下地鋼材の腐食は1枚の補強用あて板鋼材の溶接部においてのみ、わずかに認められた。GL+35 m および 135 m の内表面には薄層、灰白色の付着物があった。これを135 m の位置から清水のシャワーで除去した後の塗膜は健全であり、ふくれ、はがれのみならず下地鋼材の発錆も認められなかった。ステンレス製頂部には付着物が厚く堆積していたため、腐食の有無は確認できなかった。

ところで、当煙突で特に注目されたのは2段の煙道において下地鋼材の腐食が顕著に異なる点である。1段目では折り曲げ接合による溶接部やエキスパンション部のコーキング材劣化部分においてのみ、下地鋼材に発錆、腐食が認められるだけであった。そして、補修跡もほとんど認められなかった。一方、2段目においては上記部分での発錆、腐食がさらに顕著であるだけでなく、垂直面に径3~4 mm, 深さ5 mm 程度の孔食が多数発生していた。さらには補修跡が多数認められただけでなく、溶

接部の補修跡には径3~20 mm, 深さ5 mm 以上の孔食がかなり発生していた。

このような腐食状況の違いは膜厚差やピンホールの有無に起因すると予想された。そこで、膜厚を実測したところ内筒で220~250 μ , 1段目煙道で260~350 μ , 2段目のそれで350~420 μ であり、むしろ2段目で厚膜の傾向にあった。しかし、2段目にはピンホールのみならず焼付時の発泡に起因したと思われる小さなふくれが多数認められ、この存在が上記した顕著な腐食につながったと判断された。

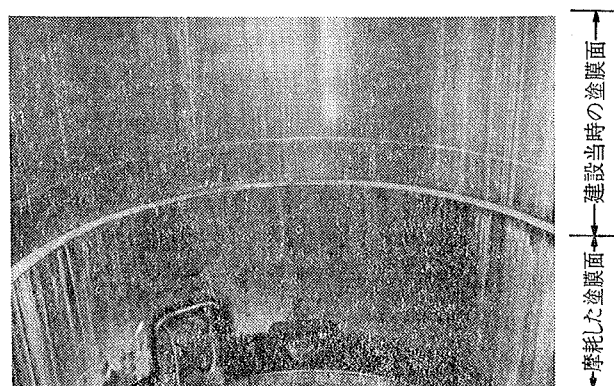


写真-3 内筒下部塗膜表面の状態

3.3. FRP

内筒内部の調査は底部、GL+38 m および 140 m で実施した。いずれの位置においても内表面にはダスト状の付着物はほとんどなく、水あか状のごく薄い被膜があった。この被膜を除去したのちの表面は餡色をしていた。内表面には摩耗、ふくれ、きれつ、はがれのみならず化学的な浸食、劣化は全く認められなかった。同様に外表面においても異常は全く認められなかった。なお、通煙中においては多量の凝縮水が常時、水膜状で内表面を流れ落ちていた。

3.4. ガナイト

調査は底部からGL+150 m まで実施した。調査日以前に補修工事が終了していたため、ガナイト表面には付着物がほとんどなかった。また、今回ガナイトを吹替えなかった位置において、その表面は化学的な浸食、劣化よりも、むしろ排ガス中のダストなどによる物理的な摩耗を受けているようであった。そして、一部で配筋がわずかに露出していた。このことは、ガナイトが耐食性に優れていることを意味しているのではなく、むしろ後述する排ガスの腐食条件、特に酸条件が非常にゆるやかなことに起因すると判断された。

4. 腐食環境調査

4.1. 聞き取り調査および現場調査

表一2に排ガス条件のアンケート結果の一部を示す。

同表において、多量の凝縮水を発生する煙突A、Cの腐食条件は煙突B、Dよりも厳しいと予想された。

現場でライニング材表面および付着物のpHをpH試験紙で測定したところ、煙突D・ガナイトのpH5を例外として、いずれもpH1~2の強酸性を示し、腐食環境は非常に厳しいと判断された。その際、注目されたのは、煙突B・フェノール塗膜面上の付着物が表面でpH1を示すのに対し、裏面すなわち塗膜との接触面でpH3を示し、表裏で酸性条件を異にする点である。この現象についてはあとで詳細に述べる。

ところで、耐火石について酸性凝縮水の浸透状況を現場で調査したところ(万能指示薬による発色試験による)表面から2cm以上浸透していると判断できた。この浸透性をより検討するため、煙突側壁と煙道底部の耐火石

をコアボーリングし(長さ15~20cm)、長辺方向に二分割して同様に発色試験したところ、いずれも全断面が酸性を示した。コアボーリングの際、ごく少量の水を使用したことを考慮したとしても、凝縮水は容易に耐火石を浸透するといえる。また、煙突Cの腐食環境は試験体の暴露試験から鋼材にとって非常に厳しいと判断された。半年暴露でSS41の試料は当初の2mm厚から1mm厚以下になった。同様にステンレスのSUS304(2mm厚)はダストの付着部分で著しく孔食し、一部で貫通していた。そして、耐食性に優れているSUS316Lでさえもダストの付着部分で表面がわずかに腐食していた。

4.2. 付着物などの化学分析による調査

表一3に付着物などの化学分析結果の一部を示す。同表にはH₂SO₄(硫酸)濃度の計算値を併記している。この計算値は煙突Cの場合を例外として、各種陽イオンお

よび陰イオンの分析値と表中のSO₄²⁻(硫酸イオン)の分析値から算出した。例外とした煙突CではpH値から算出した。この計算値と表中のH₂SO₄換算全酸度はほぼ近似している。

同表において、煙突AおよびBにおける付着物の硫酸濃度は最低でも2~3%、最高では15~22%にも達し、両煙突の腐食条件は非常に厳しいと言える。煙突Cにおける凝縮水の硫酸濃度は0.01%であ

| 項目 | 煙突 | A(天然耐火石) | B(フェノール焼付) | C(FRP) | D(ガナイト) |
|--------------------------|----|------------|------------|-----------------|-----------|
| 燃料 | | 重油・廃タイヤ・木片 | 石炭 | 重油 | 原油・重油・LNG |
| 排ガス量(Nm ³ /H) | | 82,000 | 615,700 | 100,000~220,000 | 755,800 |
| 排ガス温度(°C) | | 70 | 92 | 50~60 | 126 |
| SO _x 濃度(ppm) | | 1,300 | 210 | 530 | 600 |
| 排水量(ℓ/H) | | 3,000 | 無し | 740~1,000 | 無し |

表一2 排ガス条件のアンケート調査結果

| 煙突 | 試料 | 項目 | pH | SO ₄ ²⁻ 濃度(%) | 全アルカリ度(NaOH換算%) | 全酸度(H ₂ SO ₄ 換算%) | H ₂ SO ₄ 濃度(計算値%) | 試料の説明 |
|------------|---------------------------------|-----------------|-------|-------------------------------------|-----------------|---|---|--|
| A(天然耐火石) | S ₁ ~S ₄ | S ₁ | 2.8 | 1.9 | - | 1.2 | 1.1 | S ₁ : 煙突底盤上の黒色堆積物 S ₂ : 黄色付着物 } 煙道から出た直後の排ガスが S ₃ : 黄色と黒色 } 衝突する煙突側壁面で底盤か の混合物 } ら60~110cm上がりの位置で S ₄ : 黒色付着物 } 採取 |
| | | S ₂ | - | 32.7 | - | 21.9 | 22.4 | |
| | | S ₃ | 2.1 | 37.8 | - | 21.9 | 20.2 | |
| | | S ₄ | 2.2 | 21.8 | - | 14.7 | 14.7 | |
| B(フェノール焼付) | S ₅ ~S ₉ | S ₅ | 12.1 | 1.5 | 1.3 | - | - | S ₅ : 内筒底盤上の灰色堆積物 S ₆ : ルーズな灰色付着物 } GL+135mのサンプリング S ₇ : 固結セメント状 } ホール蓋およびハンド の灰色付着物 } ホール蓋の内表面上の付着物 S ₈ : 灰色付着物 } S ₉ : 灰色付着物, 1段目煙道で採取 |
| | | S ₆ | 3.3 | 16.1 | - | 3.5 | - | |
| | | S ₇ | 2.9 | 31.9 | - | 14.4 | 14.4 | |
| | | S ₈ | 4.3 | 13.9 | - | 2.4 | 0.7 | |
| | | S ₉ | 3.5 | 22.5 | - | 11.5 | 10.5 | |
| C(FRP) | ℓ ₁ | 2.8 | 36ppm | - | - | 0.01 | ℓ ₁ : ドレンパイプから採取 | |
| D(ガナイト) | S ₁₀ ~ℓ ₂ | S ₁₀ | 11.4 | 4.4 | 3.9 | - | - | S ₁₀ : 煙突底盤上の黒色堆積物 ℓ ₂ : 隣の煙突の点検口(GL+150m)でわずかに生成している凝縮水を採取 |
| | | ℓ ₂ | 7.5 | 154ppm | 24ppm | - | - | |

表一3 ライニング材表面付着物および凝縮水の化学分析結果

り、FRPにとってあまり厳しくない条件といえる。煙突Dにおいては堆積物が強アルカリ性であり、また隣の煙突の点検口でわずかに生成した凝縮水はほぼ中性を示している。このことと前記した現場でのpH測定結果を考えあわせれば、当煙突の酸条件はせいぜい弱酸性から中性近辺と予想され、腐食条件はあまり厳しくないと言える。当煙突ではアンモニア注入を実施しており、この効果が顕著に現われていると判断される。

ところで、同表の煙突AおよびBにおいて、堆積物の硫酸濃度と付着物のそれが顕著に異なる点に注目される。煙突Aの場合、堆積物はpH 2.8、硫酸濃度約1%であるのに対し、付着物はそれぞれ約2、15~22%を示し、後者でpH低下と硫酸濃度の顕著な増加が認められる。煙突Bでは、この傾向が一層顕著になり、堆積物と付着物はいずれも石炭燃焼時に生成する。pH 12~13の強アルカリ性石炭灰に由来するにもかかわらず、全く異なる性質を示している。堆積物は石炭灰本来の強アルカリ性を保持しているのに対し、付着物は逆にpH 3~4の酸性物質に変化し、硫酸濃度も2~14%と非常に高濃度を示す。これらのことは付着物中で硫酸の濃縮現象が起きていることを示している。

さらに、煙突Bで興味あるのは表-3に示すように、付着物全体としてのpHが3~4.3であり、前述した現場測定時の付着物裏面のpH値に近いことである。このことは当初、アルカリ性を示した付着物層が酸性排ガスの作用で表面から徐々に中性化、酸性化することを示している。この過程では付着物層が塗膜面の保護層として化学的に機能するため、酸性排ガスの影響は一時的にせよ塗膜面で軽減されると予想される。

5. ライニング材の適用性について

前述したことから明らかなように、ライニング材の所期性能を十分に発揮させるには腐食環境条件に適した材料を選定することが必要である。

耐火石は予想以上に透水し易く、ガナイトは一種のセメントモルタルで耐酸性に不十分のため、両者は酸性凝縮水を発生する低温排ガスには不適である。FRPは多量の酸性凝縮水を発生する低温排ガスに十分に適用できる。その際、排ガス温度と凝縮水の硫酸濃度に耐えうる樹脂を選定すれば、FRPはメンテナンスフリーに近い

ライニング材になりうると予想される。フェノール樹脂焼付は200~400 μ の薄膜であり、またピンホールなどの存在を考慮すれば凝縮水を発生しない比較的高温の排ガスに適用することが望ましい。その際、言うまでもなく防食上、所定膜厚の確保、ピンホールの発生防止および焼付時の発泡防止が必要である。

6. まとめ

通煙後2~12年経過した煙突4基を対象に防食ライニング材（耐火石、ガナイト、FRP、フェノール焼付）の補修経歴と排ガス条件のアンケート調査を実施し、また劣化状況の現場調査とライニング材表面付着物の化学分析を実施して腐食環境条件とライニング材の適用性を検討した。その結果を以下に示す。

(1) 耐火石は通煙後1年半で補修を必要とし、ガナイトは毎年の補修を必要とした。フェノール焼付は煙突下部こそ通煙6年後に補修していたものの、煙道では毎年補修していた。FRPは通煙後4年を経過していたが、その間、何らの補修も必要でなかった。

(2) ライニング材の損傷は煙突下部、特に煙道から出た直後の排ガスが衝突する煙突側壁面で顕著になると判断された。

(3) 排ガス中の硫酸成分は付着物中で徐々に濃縮され、特に上記側壁面では硫酸濃度が20%以上に達する例も認められた。

(4) 強アルカリ性のダストなどがライニング材表面に付着し、全面に膜を形成すれば酸性排ガスに対するライニング材の一時的な保護層として化学的に機能すると予想された。

(5) 耐火石およびガナイトは酸性凝縮水を発生する低温排ガスには不適である。FRPは排ガス温度、凝縮水の硫酸濃度に耐えうる樹脂を選定することで、多量の酸性凝縮水を発生する低温排ガスに適用できる。フェノール焼付塗膜は200~400 μ と薄膜のため、凝縮水を発生しない排ガスに適用することが望ましい。

最後に、本調査は技術研究所 化学研究室の守屋正裕職員、本社 エンジニアリング事業部の小島信雄職員の多大の協力のもとに実施したことを記し、深謝の意を表します。