

超高 RC 造煙突の FRP 内筒の耐久性の検討 (その 1)

——温度50°C程度の排ガスを対象にした試験結果——

喜 田 大 三 住 野 正 博

Durability of FRP Flue in Super-tall Chimney Made of Reinforced Concrete (Part 1)

——Test Results with Flue Gas at about 50°C——

Daizo Kita Masahiro Sumino

Abstract

It is common knowledge that Fiber Reinforced Plastic (FRP) has superior chemical resistance and this effect has already been proved at plants in the chemical industry. If this effect of FRP can be sufficiently proved on being exposed to flue gas containing sulfuric acid at 50°C and condensed sulfuric acid at the inside of the flue, it would be possible to apply FRP to the flue of a super-tall chimney made of reinforced concrete. The durability of the flue will be improved and the maintenance cost will be decreased compared with conventional materials. Therefore, this possibility was investigated through experiments. As a consequence, much useful knowledge was obtained concerning the durability of FRP and the suitabilities of various resins. Further, it was estimated from the test results and the degree of physical property changes of an FRP flue in practical use that the service life would be of substantial length.

概 要

温度50°C、水分飽和で硫酸酸性の排ガスを排出する超高RC造(鉄筋コンクリート造)煙突の内筒には特に高度の耐薬品性が要求される。このガス条件では、従来内筒に使用している耐硫酸性鋼などは耐薬品性が不十分なため、長期の耐久性を期待できない。一方、この性能は、化学工業の分野で既に実績のあるFRP(Fiber Reinforced Plastics)が具備しており、FRP内筒が実用化できれば従来よりも耐久性向上とメンテナンスコストの大幅な削減が図れる。そこで、FRP内筒の実用化検討のため、市販のFRP用樹脂10銘柄で作製した供試体について、一連の室内試験および煙突内暴露試験を実施した。

その結果、十分に実用化が可能であることが判明し、適した樹脂の種類や銘柄、排ガスによるFRP物性の変化傾向、耐久性などに関する有用な知見が得られた。さらには、これらの試験結果と実用化したFRP内筒の通煙後の物性変化を基に、この内筒の耐久性を推定した。

1. まえがき

昭和47年頃より各企業は排ガスによる公害防止のため、排煙脱硫装置の設置と煙突の超高化を図ってきた。排煙脱硫によって排ガス中の硫黄酸化物濃度は著しく低減される反面、排ガス温度は低下し、水分飽和のガスが生成するため、今度は煙突内面の腐食が大きな問題になった。特に二重筒方式の採用が多い超高 RC 造煙突では、その内筒に使用する耐硫酸性鋼材などの露点腐食の防止が大きな課題になった。

この対策には従来、温度低下した排ガスを再加熱し、酸露点以上に温度を上げて排出する方法がとられていた。しかし、石油ショック以後、産業界では再加熱に要する経費節減と省資源・省エネルギーという時代の要請から再加熱の温度を下げたり、再加熱を中止する方向が望まれた。その結果、従来の耐熱性を重視した抗火石、ガナイト、耐硫酸性鋼材などの無機ライニング材に比べ、煙突内面の防食上、耐熱性よりも耐食性に優れた材料が求められるようになった。この材料として化学工業などの分野で既に実績のある高耐食、軽量、高強度、メンテナ

ンスフリーなどの特性を有する FRP(Fiber Reinforced Plastics) が注目された。現在では低層の煙突で既にいくつかの実績がでてきているが、排ガス条件を考慮した最適な樹脂の選定や耐久性を検討する上での資料がきわめて少ないのが現状である。

当社では50°C前後の低温排ガスを排出する高さ200m級の超高RC造煙突の内筒にFRPの実用化を目指し、室内試験によってFRP製内筒に用いる最適な樹脂の選定と組合わせの検討を進めてきた。そして、A社の185m超高RC造煙突にFRP製内筒を実用化した。さらには、この内筒内に通煙当初から試験体を暴露して実際の排ガス環境下におけるFRPの耐久性を検討した。

この報告ではFRPの劣化指標に曲げ強さを取り上げ、その経時変化の特徴把握および市販樹脂の性能評価とともに当社で実用化した超高RC造煙突におけるFRP製内筒の耐久性の検討結果を報告する。

2. 供試材料および供試体の作製

2.1. 供試材料

(1) 樹脂 市販のFRP用樹脂からビニルエステル樹脂のノボラックタイプ3銘柄(NV₁, NV₂, NV₃), ビスフェノールタイプ5銘柄(EV₁, EV₂, EV₃, EV₄, EV₅)および不飽和ポリエステル樹脂2銘柄(P₁, P₂)の合計10銘柄を供試した。なお、一部の銘柄については後述する試験のうち、煙突内暴露試験だけを実施した。

(2) ガラス繊維 市販のサーフェスマット(Cガラス, 30g/m²)とガラスマット(Eガラス, 450g/m²)を用いた。

2.2. FRP供試体の作製

樹脂メーカーと加工業者に依頼し、3~4mmの厚みで室内試験用に200mm角、煙突内暴露試験用に100×120mmの板状FRPを作製した。その際、ガラス繊維は両表面にサーフェスマットを各1層、内部にガラスマットを2~3層積層した。

3. 試験方法

次に示す室内試験と煙突内暴露試験後の供試体について曲げ強さ試験(JIS K-6911)を実施した。結果はブランク供試体の曲げ強さに対する各種試験後のその割合を曲げ強さ保持率(%)で示した。

3.1. 室内試験

(1) 硫酸片面浸漬試験 NACE規格(National Association of Corrosion Engineers)のTM-01-74の方法で硫酸片面浸漬を所定期間、実施した。その際、用いた硫酸濃度は0.01%と2%の2種類であり、また温度は40°Cと80°Cの間を1日、6回のサイクルで繰り返した。

(2) 加熱試験 エアオープンを用い、40°Cと80°Cの間を1日に6回のサイクルで繰り返し、所定期間、加熱した。

なお、上記した温度や硫酸濃度の条件はいくつかの煙突で排ガス温度や結露水の硫酸濃度を実測して決定した。またFRPの劣化促進を意図して温度変化を繰り返した。

3.2. 煙突内暴露試験

A社の185m超高RC造煙突内に所定期間、暴露した。

3.3. 実煙突におけるFRP内筒の曲げ強さの測定

上記同煙突のFRP内筒において、通煙33ヶ月後に高さ140m位置のマンホール蓋(厚み約25mm, φ560)を回収し、その断面を耐食層部分1層、強化層部分4層に分割し、それぞれの曲げ強さを測定した。

4. 試験結果と検討

4.1. 室内試験結果

4.1.1. 硫酸片面浸漬試験後の曲げ強さ 図-1に0.01%硫酸液に片面浸漬した場合を示す。

同図において、試験開始後6ヶ月までは曲げ強さ保持率(以下、強度保持率という)が一時的に増大するものもあり、その変化は大きい。また、強度保持率はいずれの銘柄も6ヶ月でかなり低下しているが、それ以後、引き続き低下する銘柄と低下しないでNV₁のように横ばいを示す銘柄が認められる。当然のことながら、後者の銘柄が実用上、優れていると言える。

また、2年後の強度保持率に着目すれば、この保持率はNV₂を例外として、不飽和ポリエステル樹脂P₁でビニルエステル樹脂のEV₁, EV₂, EV₃およびNV₁よりも小さい。このことは、水分飽和状態の硫酸酸性排ガスと接する場合、FRPの強度低下は不飽和ポリエステルでビニルエステルよりも大きいことを示している。

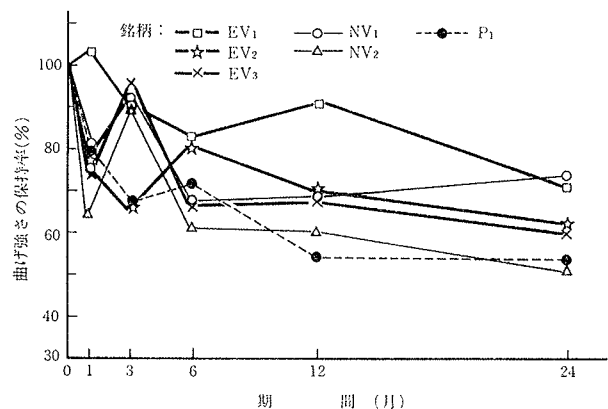


図-1 0.01%硫酸片面浸漬試験後の曲げ強さの経時変化——40~80°Cの温度繰返し6回/日——

図-2に2%硫酸液に同様に浸漬した場合を示す。

同図において、強度保持率の低下傾向は上記した0.01%硫酸浸漬時に類似している。しかし、その数値はNV₁を例外として、いずれも0.01%硫酸浸漬時より5~15%大きい。例外としたNV₁の強度保持率は0.01%硫酸浸漬時とほぼ同じである。

一般に有機被膜の内外面に温度差がある場合、高温側から低温側に向かって環境成分、特に水分の拡散、透過が促進される。また、この透過は水溶液の溶質濃度が低いほど早い。このことから、上記した曲げ強さの違いが硫酸濃度の違いに起因する水分透過の違いによって、もたらされたことも考えられるので、今後、硫酸濃度と物性変化の関係についてさらに検討する必要がある。

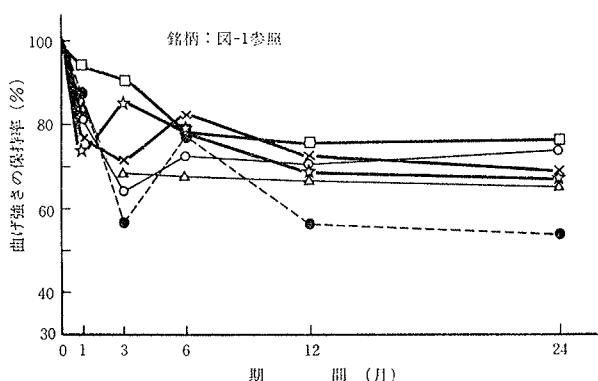


図-2 2%硫酸片面浸漬試験後の曲げ強さの経時変化
——40~80°Cの温度繰返し6回/日——

4.1.2. 加熱試験後の曲げ強さ 図-3に加熱試験後の曲げ強さの変化を同様に示す。

同図において、2年後の強度保持率はNV₂を例外として、いずれの銘柄も90%以上を示し、硫酸浸漬時よりかなり大きいことに注目される。特にP₁の強度保持率が2年後において、硫酸浸漬時より40%以上もの大きい値を示していることに注目される。このことは、単なる加熱だけを受ける場合の方が、硫酸液の作用をも同時に受ける場合よりも強度低下が非常に小さいことを示している。また、この傾向は不飽和ポリエステル樹脂で特に顕著である。したがって、単に熱だけの影響を受ける場合には、ビニルエステルだけでなく不飽和ポリエステルも適用できると判断される。

強度保持率の低下傾向は銘柄で異なっているが、中でもビニルエステルのNV₁とNV₂の違いに注目される。両者はともにノボラックタイプであるが、NV₁の強度保持率は6ヶ月以後、90%前後でほぼ横ばい傾向にあるのに対し、NV₂のそれは経時的にかなり大きく低下する傾向にある。このことは、同じタイプの樹脂と言えども、加熱下における物性が銘柄で大きく異なることを示している。

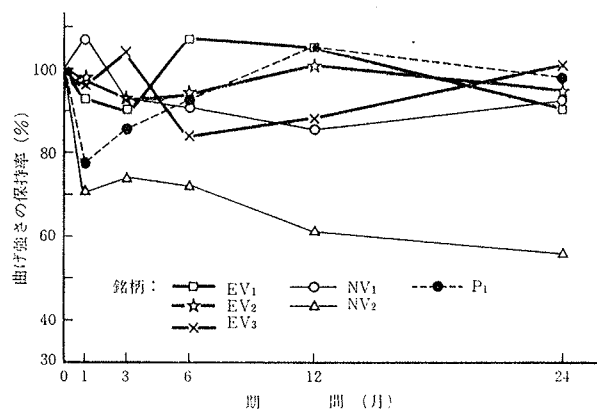


図-3 加熱試験後の曲げ強さの経時変化
——40~80°C繰返し6回/日——

4.1.3. 推奨樹脂の選定 一般にFRPは耐食層と強化層で構成されている。水分飽和状態の硫酸酸性排ガスと接する内面の耐食層は耐熱性のほかに高度の耐薬品性を要求され、排ガスと接しない外面の強化層は耐熱性と強度を要求される。

この観点から上記の室内試験結果を見れば、耐食層には図-1の硫酸片面浸漬試験で前述した傾向から、ビニルエステルのNV₁が最も適していると判断される。強化層にはNV₂を除けば、どの銘柄でも良いと判断されるが、コスト面を考慮すれば安価なP₁のような不飽和ポリエステル樹脂が適している。

なお、この結論に基づき、後述のA社煙突のFRP内筒には現状で考えられる最も優れた樹脂と組合わせて耐食層にNV₁を、強化層に不飽和ポリエステルを使用している。

4.2. 煙突内暴露試験結果

この試験は後述のA社煙突のFRP内筒の耐久性検討を主目的に通煙開始当初から、この内筒内に板状供試体を吊り下げて行なった。

この内筒を通る排ガスは通常時で50°C前後、非常時で80°Cであり、また水分飽和状態にあるため、内表面には結露が著しく多く、この結露水が常時、水膜状で内表面を伝って流れ落ちていた。結露水はpH 2.7、最高硫酸濃度0.01%であった。

さて、前述の室内試験から同じタイプの樹脂でも、銘柄によってFRPの物性に非常に差異を生じることが判明した。そこで、ここでは室内試験で用いた銘柄のほかに新たな銘柄を追加し、暴露開始時期をずらして検討した。

4.2.1. 煙突内暴露後の曲げ強さ 図-4に暴露試験後の強度保持率を示す。

同図に示す36ヶ月まで暴露した銘柄のうち特にNV₁

が6ヶ月以後、75%前後の強度保持率を示し、ほぼ横ばい傾向にある点に注目される。この様子は前記した室内での硫酸片面浸漬試験時の傾向と同じである。

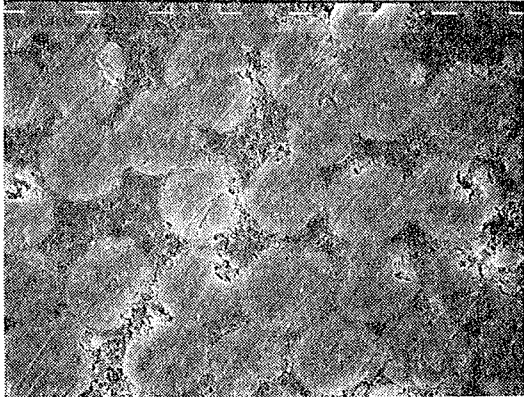
また、24ヶ月まで暴露した銘柄のうち、EV₁、NV₂を例外とするが、強度保持率の低下傾向が前記した硫酸浸漬時、特に0.01%硫酸浸漬時の傾向と類似している点に注目される。

これらの点から、この煙突の排ガス条件に近い硫酸片面浸漬試験の結果と暴露試験の結果がかなり類似しており、FRPの樹脂選定に室内試験が非常に有効であることが判明した。

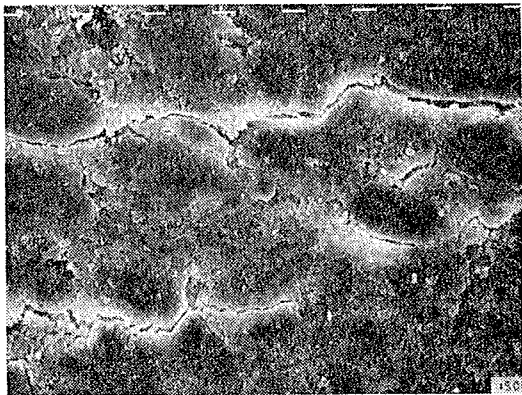
4.2.2. 断面の微視的観察結果

写真一1に煙突内暴露18ヶ月後のNV₁、NV₃、P₂の断面について、ガラス繊維の断面方向から走査電子顕微鏡で観察した様子を例示する。

NV₃およびP₂にはガラス繊維の円周に沿って明らか



NV₁の断面



NV₃の断面

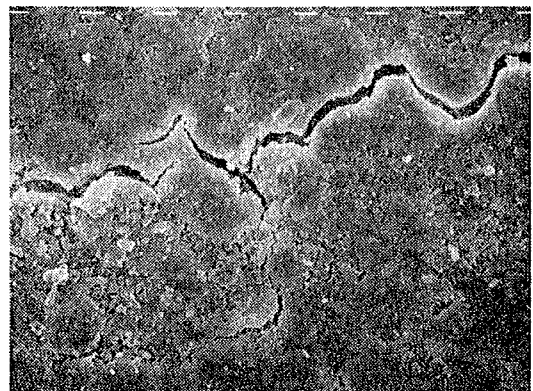
写真一1 現場暴露試験後の供試体断面の走査電顕写真

にきれつが入り、繊維と樹脂との界面で剝離が生じている。一方、NV₁では写真の右端下の1ヶ所にごく微細なきれつらしきものが認められるに過ぎない。この現象と上記した煙突内暴露試験時の曲げ強さは密接に関連しており、界面剝離が明らかに認められたNV₃およびP₂の曲げ強さは経時的にかなり大きく低下している。また、写真を示さなかった他の銘柄でも同様の傾向が認められた。

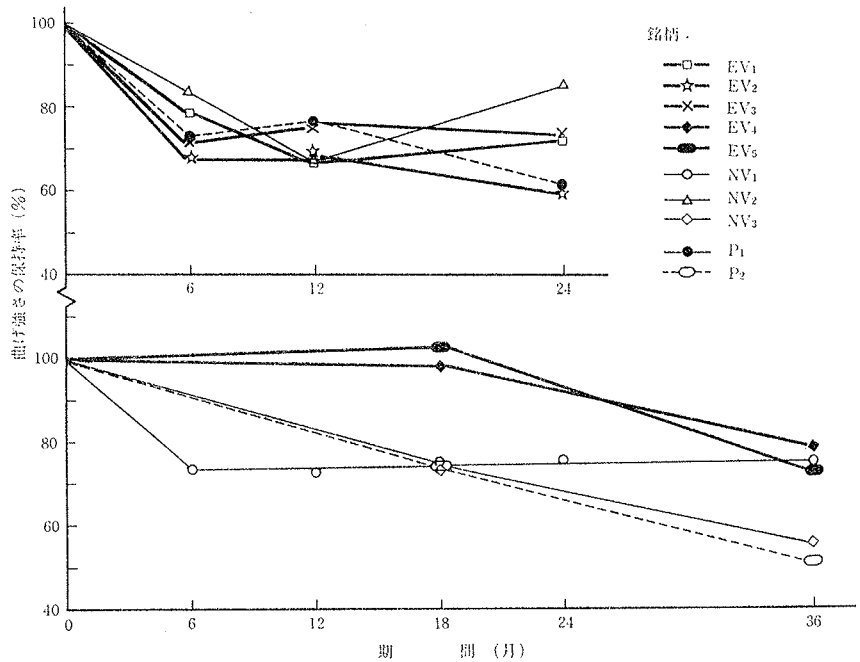
このことから、排ガス中に暴露された際のFRPの強度低下にはガラス繊維と樹脂との界面剝離が大きく関係していると判断される。

4.3. 実煙突のFRP内筒の曲げ強さと耐久性推定

4.3.1. FRP内筒の曲げ強さ A社の高さ185m超RC造煙突において、当社は初めてFRP内筒(φ2,800)を実用化した。その内筒の耐食層には前記した室内試験結果と実績を考慮してノボラックタイプのビニルエステ



P₂の断面



図一4 煙突内暴露試験後の曲げ強さの経時変化

ルNV₁を、強化層には実績をも考慮して不飽和ポリエステルP₂を適用した。また、この煙突の排ガス条件は前述のようであり、従来の無機ライニング材にとっては非常に厳しい腐食条件である。

さて、この内筒の通煙後の強度を検討するため、通煙33ヶ月後に高さ140m位置のマンホール蓋（厚み25mm）を回収し、その断面を耐食層部分1層、強化層部分4層に分割し、それぞれの曲げ強さを測定した。その結果、耐食層の強度保持率は67%、

強化層のそれは平均で92%を示した。耐食層の強度保持率は図-1および図-4で示したNV₁供試体のそれよりも3~8%低いが、これは上記の蓋から作製した試験片のガラス繊維積層数が両図の場合よりも1~2層少なかったことに起因すると判断された。また、強化層はほぼ初期の強度を保持している。

この結果は耐食層NV₁に関しては前記した硫酸片面浸漬試験および煙突内暴露試験の結果を、強化層P₂に関しては同じ不飽和ポリエステルのP₁で認められた加熱試験の結果を実証している。

4.3.2. 耐久性の推定 実用化したFRP内筒は前述したようにNV₁の耐食層とP₂の強化層で構成されている。この構成においては、前記した排ガス条件、室内試験、煙突内暴露試験および実際のFRP内筒の試験結果から、耐久性はNV₁の耐久性で決まると考えられる。そこで、ここではNV₁の耐久性を検討する。

さて、NV₁の強度保持率と経時変化は前述のように、室内での硫酸片面浸漬試験結果と煙突内暴露試験結果ではほぼ一致している。そこで、これらの結果と上記したマンホール蓋の耐食層部分の結果をプロットし、図-5に耐用年数推定図として示す。同図にはNV₁の曲げ強さが最も大きく低下する場合の傾向を想定し、その範囲を2本の点線で示している。

同図において、6ヶ月経過以後の強度低下はきわめてわずかであり、一般にFRPの耐用限界の目安にしている強度保持率50%に至るまでにはかなりの長年月を要すると予想される。

また、この内筒が通煙開始から現在まで（昭和60年8月時点）に既に6年間、無事故、無補修で稼働していることを考慮し、さらに上記した傾向が今後も続くと仮定すれば、この内筒は煙突に要求される耐用年数を十分にクリアできると推察される。

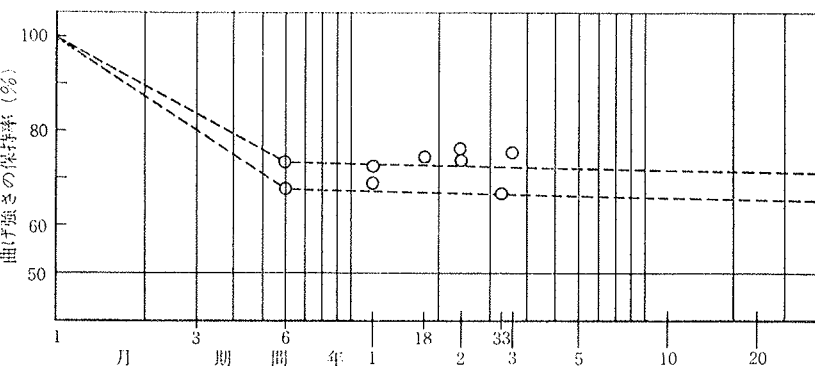


図-5 実煙突におけるFRP内筒の耐用年数推定図

5. まとめ

温度50°C程度、水分飽和状態で硫酸酸性の排ガスを通煙する超高RC造煙突の内筒にFRPの実用化を目指し、FRP用樹脂として市販されているビニルエステルおよび不飽和ポリエステルについて2年間の室内試験を実施し、FRP製内筒に使用する最適な樹脂と組み合わせを検討した。そして、現状で考えられる最も優れた樹脂と組み合わせでA社の185m超高RC造煙突にFRP製内筒を実用化した。また、この内筒内に通煙開始当初から供試体を3年間暴露し、さらにはこの内筒のマンホール蓋について通煙約3年後に強度を測定してFRP製内筒の耐久性を検討した。その試験、検討結果を要約すると次のようである。

(1) ビニルエステルおよび不飽和ポリエステルの両樹脂のうちビニルエステルは加熱された硫酸酸性下でも劣化しにくく、強度低下も小さい。そこで、ビニルエステルは排ガスと接する耐食層用に適している。ただし、銘柄によって性能差がかなりあるので、銘柄選定を適切に行なう必要がある。

(2) 両樹脂とも加熱のみでは強度低下がわずかである。そこで、厚みと強度を要求される強化層には安価な不飽和ポリエステルが適している。

(3) 上記した強度低下の傾向は実用化したFRP製内筒の通煙約3年後に、これのマンホール蓋の耐食層部分と強化層部分をそれぞれ強度測定して実証できた。そして、現在までのところ、FRPの特性である高耐食性が十分に発揮されており、また、この傾向が今後も続くと仮定すれば、この内筒は煙突に要求される耐用年数を十分にクリアできると推察される。

最後に、この研究を進めるにあたって御協力をいただいた関係者、特に煙突内暴露試験に際し、多大な御協力をいただいた本社 エンジニアリング事業部の小島信男職員に深謝いたします。