

# 化学・環境部の「売りの技術」

## 1. PMI 検査 ～現地材質判定～<sup>(1)(2)</sup>

海外向けの石油・化学プラントなどで使用されるバルブや配管などの鉄鋼製品を中心に品質保証・品質管理の観点からプラント建設現場や工場での PMI (Positive Material Identification: 現地材質判定) 検査の需要が高まっている。過去、鉄鉱石や鉄鋼原材料の価格が高騰したことがあり、その際には海外の原料や製品が流通したが、その一部においては、要求規格を満たしていないことがあった。現在でも、ユーザーは受入材の材質確認やミルシート (検査証明書) 通りであることを確認する目的で PMI 検査が実施されている。

PMI 検査は、組成成分の真値を求める定量分析ではなく、各成分の測定値が対象試料に規定されている成分規格に合致しているかを判定するものである。例えば、SUS304 材 (JIS G4303) の PMI 検査では、Ni と Cr が主な検査対象元素となり、その測定結果が成分規格の範囲内か否か (Ni: 8.00 ~ 10.50%、Cr: 18.00 ~ 20.00%) を検査することとなる。SUS304L 材の検査であれば、Ni、Cr に加えて C が追加される。

PMI 検査の方法は、蛍光 X 線 (XRF) 分析法と発光分光分析法の 2 つが主流となっている。当社は、この 2 通りの設備 (ハンドヘルド XRF 型 PMI 検査装置と発光分光型 PMI 検査装置) を導入している (図 1、図 2)。前者は、後者よりも機動性、操作性に優れているが、C などの軽元素は測定できないため、炭素鋼や Low Carbon 鋼の判定 (例えば SUS304 と SUS304L の区別) には向かない。一方、後者は炭素の分析が可能である。それぞれに特徴があり、ニーズに応じて使い分ける必要がある。



図 1 ハンドヘルド XRF 型 PMI 検査装置



図 2 発光分光型 PMI 検査装置

表 1 に両者の特徴を比較する。

PMI 検査装置は、試料の平面部に検出部分を密着させて検査を行う。このため、検査部位の状態 (表面粗さ、溶接部など)、形状 (配管、密着できない隅肉溶接部など)、測定環境 (試料) の気温などの影響が考えられた。発光分光型の場合、発光

表 1 ハンドヘルド XRF 型と発光分光型の特徴の比較

項目	ハンドヘルド型 蛍光X線法	可搬型 発光分光法	解説
C(炭素)	分析不可	分析可	決定的な違い
分析痕	無	有	非破壊
機動性	1.44kg	30kg(本体+プローブ)	持ち運びが容易
操作性	校正不要	要校正	取扱容易
対応鋼種	左記 + Ti, Co, Zn	Fe, Ni, Al, Cu	全ての鋼種に対応
突合せ溶接部	対応可	形状により対応可	試料形状による
隅肉溶接部	形状により対応可	対応不可	試料形状による
養生	要放射線管理	不要	フィルムバッチ着用

不良を防ぐために検査部位の研磨が必要である。しかし、検査対象が完成品であるなど研磨ができない場合がある。このようなケースに対応するため、ハンドヘルド XRF 型においてステンレス鋼棒材を供試体として研磨の有無による影響を調査したところ、Si 以外の元素においては許容差  $\pm 10\%$  以内であることを確認している。この他、ハンドヘルド XRF 型については、次のようなケースにおいても、計測が成立することを確認している。

(1) 異なる材質が隣接している試料（溶接部等）は、計測対象部が X 線透過窓の幅（8mm）以上が必要である。

(2) 計測部分が曲面の試料（配管・針金等）は、試料を装置の持ち手に対して平行に配置する。

(3) 装置と試料が密着できない試料（隅肉溶接部）は、隙間が 4mm 以下であれば計測可能である。

(4) 測定時の気温は、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ （試料温度は気温と同じ）では測定値に影響しない。

PMI 検査は、装置が可搬式で、かつ迅速な検査が可能であるため、現地材質判定には極めて有効な手段である。

## 2. 化学プロセス試験技術

化学プロセスとは、物質がエネルギーを得て化学変化を起こし、異なる物質に変換するプロセスである。このため、化学プロセス試験は、化学工

業はもちろん、鉄鋼工業やその他多くの分野で、研究開発や損傷調査に広く利用されている。

化学プロセス試験が行われる目的は、非常に多岐にわたり、JIS に規定されていない特殊な条件下での実施も多い。したがって、試験方法、装置、条件は、腐食性や安全性を考慮しつつ、ユーザーの要求を的確に具現化しなければならない。一般に、化学反応は温度が高い方が反応速度は大きいため、試験では電気炉を用いた高温反応が多く行われる。また、触媒を用いた化学プロセスも多い。触媒は、ある特定の化学反応における活性化エネルギーを低減させるため、より低温で反応速度を大きくすることができる。当社では、高温加熱時の発生ガスの計測試験<sup>(3)</sup>や腐食性確認試験<sup>(3)</sup>、触媒性能評価試験<sup>(4)</sup>など、ユーザーの要求に対応した化学プロセス試験を実施している。ここに実施例の一端を紹介する。

### 2.1 高温加熱時の発生ガス計測試験<sup>(3)</sup>

試験装置の概要を図 3 に示す。試験装置は、ガス供給部、試料加熱部、サンプリング部で構成され、目的に応じて供給ガスや管状炉を選定する。図 4 は、試料を高温加熱したときの発生ガス（ $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ ）濃度をベンチトップガスモニタで連続計測した結果である。

ベンチトップガスモニタは、ポンプを内蔵して

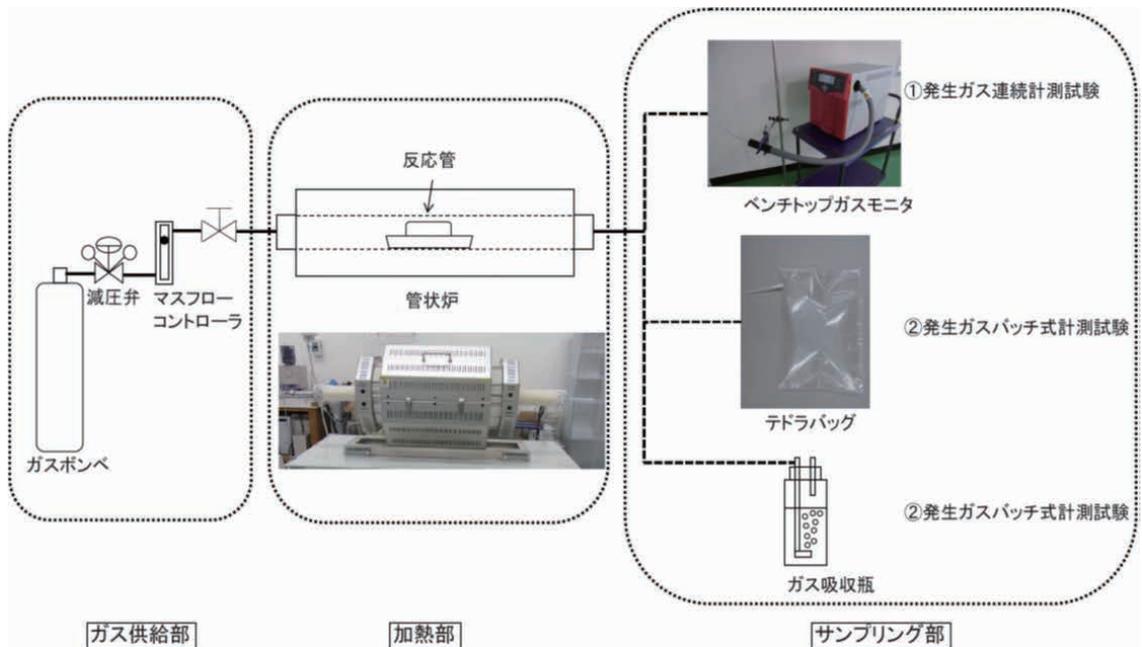


図3 加熱反応試験装置の概要

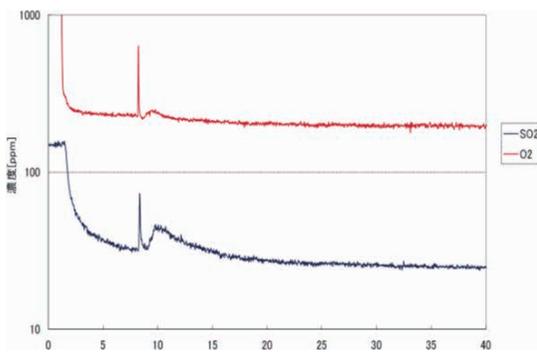


図4 高温加熱反応時の生成ガス (SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>) 連続計測の例

いるが、サンプリングガス量が数 mL/min と小さいため、小規模試験にも対応可能である。過去には、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>S なども計測した経験がある。腐食性ガスが発生する場合は、ベンチトップガスモニタの前段に希釈器を設置し、生成ガスを希釈することで計測可能となる。本法では、多成分のガスを同時に連続計測できるため、供給ガスと生成ガスを同時に計測することにより、吸脱着試験にも適用可能である。

また、供給ガスに腐食性ガスを用いることで、試料の腐食を評価することも可能である。この場合は、ガスサンプリング部は不要となり、代わりに試験前後における試料の外観や重量の変化、減肉量、SEM や EPMA の分析結果から腐食性を評価することができる。

## 2.2 固体から発生した蒸気と供給ガスの反応試験<sup>(3)</sup>

図3の装置構成に少し手を加えれば、固体試料から発生する蒸気を別途供給するガスと反応させることも可能である。図5は、固体試料蒸気とガスを反応させ、冷却後に結晶を回収したときの装置構成で、図6はそのときに回収された結晶のSEM画像である。このような試験結果は、例えば異物が確認されたときなど、その由来、発生メカニズムの解明や、対策としてのフィルタの選定などに対して有益な情報となる。

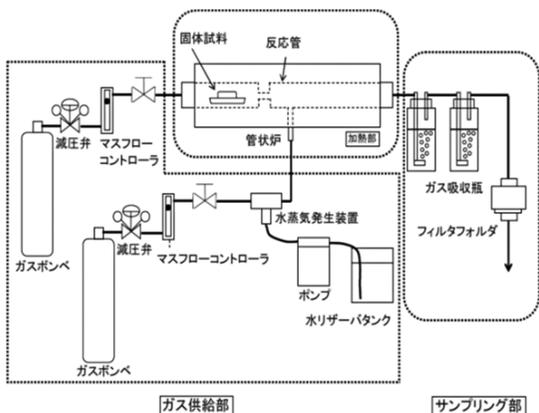


図5 固体試料蒸気の供給ガスの反応試験装置の概要

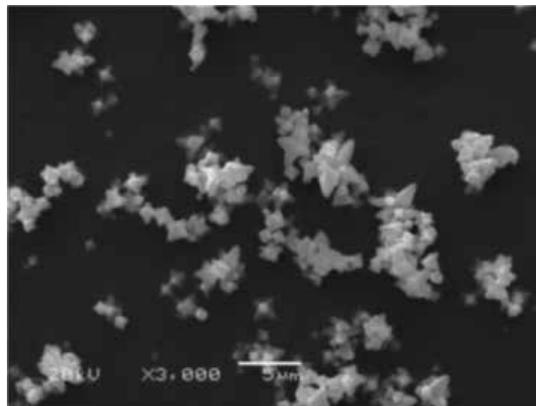


図6 回収された結晶

### 2.3 触媒性能評価試験装置<sup>(4)</sup>

前節までは、試験の実施例を概説したが、ここでは、より多彩な機能を付与した触媒性能評価試験装置について紹介する。図7がその構成図である。供給ガスラインを増設し、ガスサンプリングには6方弁を用い、ガスクロマトグラフを検出器としている。

### 3. 石炭焚ボイラにおける燃焼灰の付着挙動<sup>(5)</sup>

火力発電用石炭焚ボイラでは、亜<sup>れき</sup>瀝青炭や褐炭などの低品位炭の利用拡大が積極的に図られている。しかし、これらの炭種を使用する場合、過去に経験していない灰障害（伝熱管面の汚れ、高温腐食）による伝熱障害、発電効率の低下が懸念される。したがって、低品位炭利用においては、これらの燃焼灰による障害を予測し、設計や運転・保

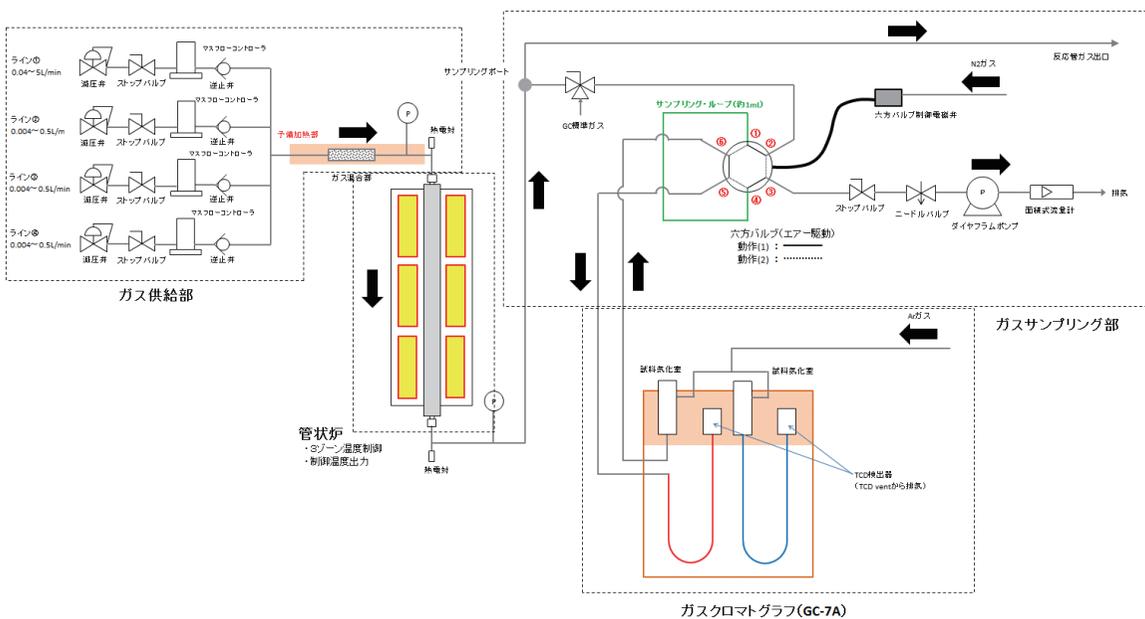


図7 触媒性能評価装置の構成

守に反映させることが求められている。このためには、石炭の性状を的確に把握し、石炭の燃焼性、燃焼灰の溶融・付着性を見極める必要がある。当社では、石炭の性状分析はもちろん、実機ボイラ内各所（火炉壁管、加熱器管、再加熱器、など）から採取した燃焼付着灰の性状調査を実施し、灰の付着挙動に関する知見の蓄積に取り組んでいる。

### 3.1 微粉炭焚ボイラの付着灰性状調査

石炭焚ボイラでは、事前に石炭の性状分析が行われる。燃焼性を評価するための工業分析、元素分析、発熱量など、および燃焼灰の挙動を評価するための灰の組成分析、灰の溶融温度測定<sup>(6)</sup>である。灰の組成分析では、灰中の SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub> を分析するが、これらの濃度比により、灰の溶融温度が左右される。一方、灰の溶融温度は、ボイラ内における灰の融点、付着性の目安となる。

#### (1) 付着灰性状の位置的变化

火炉壁管（熱輻射領域）と加熱器管や再加熱器管（熱対流領域）とでは、異なる付着状態を示した。前者では、硬い数ミリの灰が均一に付着していたが、後者には針葉状に垂れ流れたようなもろい灰が数センチの厚さで付着していた。特に、加熱器管に付着した灰には、色や形態の異なる3層を形成している箇所も見られた。付着灰中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率は、熱輻射領域から熱対流領域へとガス流れに沿って減少し、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はガス流れに沿って増加傾向を示し、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、MgO はガス流れに対する変化は認められなかった（表2）。この傾向は他のボイラでも認められている。

#### (2) 加熱器管での灰付着挙動

加熱器管に層状の付着灰が確認された（図8）ことから、層別に組成分析と溶融温度測定を行ったところ、内層部中の Na<sub>2</sub>O 含有率は外層部の10倍近く、K<sub>2</sub>O では約4倍であった。逆に、CaO、MgO

表2 炉内付着灰の性状

	火炉	過熱器	再加熱器	EP 灰
灰組成 (%)				
SiO <sub>2</sub>	32.9	38.7	37.8	54.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.8	21.0	19.5	24.4
TiO <sub>2</sub>	1.76	0.59	1.26	.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.0	13.1	7.67	9.16
CaO	4.45	10.6	13.4	7.98
MgO	1.05	1.51	1.59	1.35
Na <sub>2</sub> O	1.70	1.54	1.40	2.21
K <sub>2</sub> O	1.22	1.31	1.27	1.36
SO <sub>3</sub>	4.57	14.6	20.2	1.13
溶融温度 (°C) (酸化性雰囲気)				
初期変形温度	1065	1095	1125	1200
軟化温度	1070	1200	1180	1215
半球温度	1080	1245	1215	1260
溶流温度	1345	1370	1385	1380

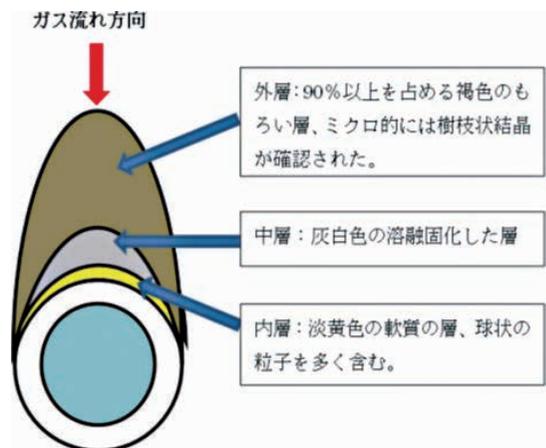


図8 加熱器管付着灰の層別付着状況

は中、外層に多く検出された（表3）。これは、火炉で蒸気となった Na、K の硫酸化合物（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：融点 884°C、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：融点 1062°C）が熱対流領域である過熱器管面で選択的に凝縮・付着し、さらにこの上に灰が付着・堆積したものと推測される。この灰付着が確認されたのは、熱対流領域でも一部の範囲に集中しており、ガス状のアルカリ成分が凝縮する条件が整ったときに起こるものと推定する。

表3 付着灰の層別組成

組成 (%)	過熱器		
	内層	中層	外層
SiO <sub>2</sub>	18.7	17.7	19.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.58	10.9	11.9
TiO <sub>2</sub>	ND	0.53	0.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.6	55.7	43.0
CaO	2.35	4.99	10.6
MgO	0.50	0.77	1.08
Na <sub>2</sub> O	5.83	2.65	0.56
K <sub>2</sub> O	1.59	0.42	0.40
SO <sub>3</sub>	9.51	5.03	12.0

### 3.2 スラッシングと灰の焼結性

低品位炭の利用拡大に伴い、従来のスラッシング（火炉での灰汚れ）評価手法では評価できないケースが見られるようになった。そのため、付着の程度を予測するための灰の焼結試験と評価指標を提案した。

#### 灰焼結試験

微粉炭をJIS法に準じて815℃で調製した石炭灰を横型電気炉で加熱処理（ボイラ排ガス温度を模擬）し、得られた塊状灰の硬さ（<sup>こう</sup>膠着度）を測定（図9に示すラトラ試験機）し、焼結性を評価した。

図10に亜瀝青炭の灰における加熱温度と膠着度の関係の一例を示す。加熱温度が高いほど膠着度は大きくなるが、特に1000～1200℃で急激に変化した。1050℃では膠着度が小さかった炭種でも、加熱温度の上昇とともに膠着度が大きくなり硬く付着することがわかる。実機では火炉内のガス温度が非常に重要な因子となり、同じ炭種でもガス温度が上昇すればスラッシングが起りやすくなる。膠着度は炭種ごとに異なるため、より膠着度の小さな炭種を選択することでスラッシングの可能性を低減できると考える。

灰の性状と膠着度の関係性については、図11に示すように灰の融点と膠着度に相関を見い出している（融点が高いと膠着度が小さい）。しかし、幾

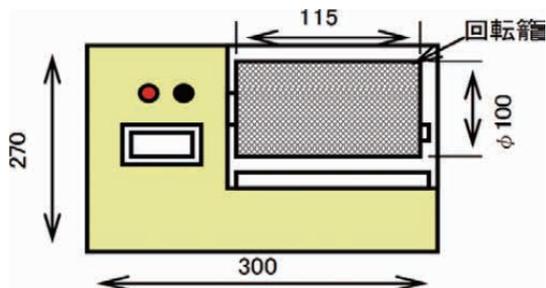


図9 ラトラ試験機

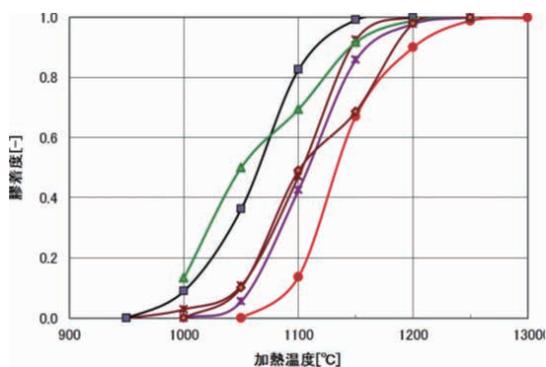


図10 亜瀝青炭での加熱温度と膠着度との関係

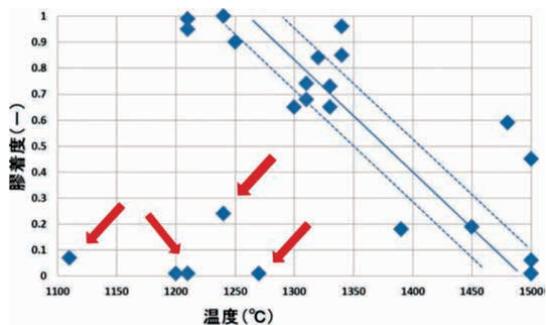


図11 灰の融点と膠着度の関係

つかの炭種では低融点にもかかわらず膠着度が小さい炭種（図11の矢印）も確認されており、これらの炭種を実機ボイラで運用した際には、スラッシングが確認されなかった。

灰の膠着度は、実機ボイラでの灰付着挙動を推測するための有効な手段と考える。灰の融点は、灰中の塩基性成分(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)と関係があるため、低融点でも膠着度が小さくな

る理由を灰組成面からも検討を重ね、膠着度を用いた評価法の精度を高めていきたい。

今後、多種の石炭が利用されると考えられることから、事前に石炭の性状、特徴を十分に検討・評価し、灰付着に起因するトラブルを予測することが、ボイラの安定的な運用に寄与するものと思われるがその中で、灰の膠着度は重要な指標と考える。

## 文責

計測事業部 化学・環境部長 佐藤 健治

## 参考文献

- (1) 高橋剛：ハンドヘルド型蛍光 X 線分析法による PMI 検査、IIC REVIEW、No.50、2013/10、pp.74-81
- (2) 下菌俊幸、沢本拓也、七里智美、久保薫、高野卓：HHXRF 型 PMI 計測値に対する計測環境の影響評価、IIC REVIEW、No.58、2017/10、pp.27-33
- (3) 則定和志：高温加熱反応試験、IIC REVIEW、No.47、2012/04、pp.31-36
- (4) 則定和志、茂田潤一：触媒性能評価技術、IIC REVIEW、No.57、2017/04、pp.36-41
- (5) 茂田潤一、知恵賢二郎：石炭焚ボイラにおける燃焼灰の付着挙動、IIC REVIEW、No.55、2016/04、pp.21-29
- (6) 茂田潤一、知恵賢二郎：高温加熱顕微鏡による石炭灰の熔融温度測定技術、IIC REVIEW、No.49、2013/04、pp.46-55