

プラント向け高温用ガスケット

1. はじめに

ガスケットは、あらゆる産業でさまざまな流体、温度、圧力に対して長期間にわたりシールすることが要求される。仮に漏洩が発生した場合には、火災や爆発あるいは有害物質漏出による環境汚染といった問題をもたらすこともあるため、使用条件に適したガスケットを選定することが極めて重要となる。

石油精製、石油化学プラントや火力発電プラントなどでは蒸気やプロセス流体が数百度の高温になり、特に火力発電プラントにおける発電効率の向上に伴い、使用温度は上昇傾向にあるため、より耐熱性の高いシール製品が求められている。

本報ではこうしたプラントで使用されているシール製品の概要を紹介し、近年の動向についても触れる。

2. ガスケットの使用区分

プラントで使用されているガスケットは多岐にわたるが、使用温度別でFigure1のように大別される。

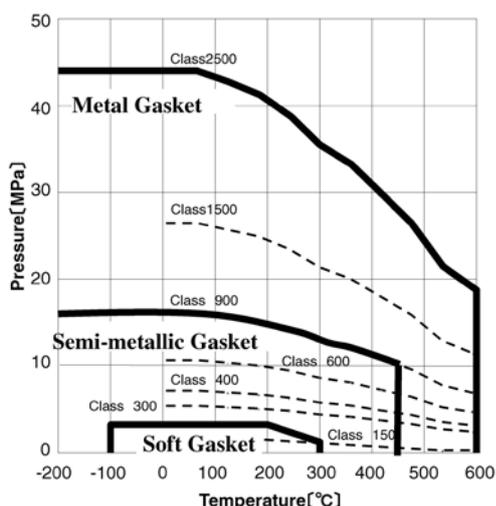


Figure1 ガスケット使用指針

高温用ガスケットの基本はメタルガスケットである。ただし、メタルガスケットは高压用途として用いられることが多い。Table1に主なメタルガスケットを示す。

Table1 メタルガスケット

名称	形状	使用圧力
レンズリング		~35MPa~
デルタリング		~35MPa
ダブルコーンガスケット		~25MPa
プレッシャーシール		~25MPa
リングジョイントガスケット		~15MPa~
のこ歯形ガスケット		~10MPa
メタル平形ガスケット		~10MPa

中温中圧～高温高圧領域に使用されるセミメタルガスケットはうず巻形ガスケット、メタルジャケットガスケットがある。300℃以下の低温低圧に使用されるソフトガスケットとしては、ジョイントシート、ふっ素樹脂系シートガスケット、膨張黒鉛シート(400℃)などがある。

プラントの運転条件をTable2に示すが、大半は500℃程度であり、これを超える場合はメタルガスケットが使用される。

Table2 プラントの主な運転条件

プラント	温度(℃)	圧力(MPa)
ナフサの熱分解	850	
火力発電 700℃級 USC	700	35
600度級 USC	620	31
超々臨界(USC)	593	24.1
超臨界	374.1	22.1
石油精製(接触分解)	470～540	
石油精製(接触改質)	450～540	0.5～3.5
アンモニア合成(Haber-Bosch法)	500	25～35
メタノール合成(低圧法)	200～300	5～10

3. 石油精製、石油化学プラント

450～500℃超までの反応領域ではうず巻形ガスケットが使用される。膨張黒鉛をフィルターにしたうず巻形ガスケットはシール性に優れ、よく利用されている。しかし、450℃を超える酸化性雰囲気(空気を含む)において使用される場合は、膨張黒鉛が酸化反応によって徐々に二酸化炭素になり消失する。そのため、450℃を超える条件の場合は、複合フィルターうず巻形ガスケットが使用される。複合フィルターうず巻形ガスケットは膨張黒鉛フィルターをシール要素とし、酸化雰囲気側に無機質紙やマイカなどの耐熱フィルターを配し、高温時の膨張黒鉛の酸化消失を耐熱フィルターで保護(酸素の供給を遮断)したもので、高温での長期シール性が維持できるガスケットである。Figure2に複合フィルターうず巻形ガスケットの構造を示す。

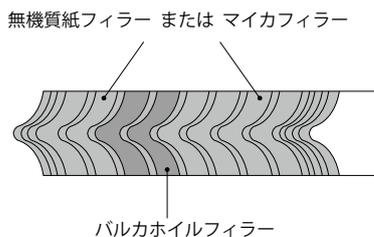


Figure2 複合フィルターうず巻形ガスケット

当社は複合フィルターうず巻形ガスケットとして、耐熱フィルターに無機質紙を用いたNo.8590Lシリーズと、マイカフィルターを用いたNo.M590Lシリーズをラインアップしている。

当社マイカフィルターは高温水蒸気雰囲気下での重量減少の原因となる補強用ガラスクロスを用いず、また、有機成分を大幅に低減することにより、優れた高温シール性を実現している。Table3にマイカフィルターの特性を、Figure3に熱サイクルシール試験結果を示す。また、高温での使用実績をTable4に示す。マイカフィルターは最大750℃まで使用可能であり、流動接触分解装置(FCC)やエチレンプラントなどの高温加熱蒸気ラインにも使用されている。

Table3 マイカフィルターの特性

フィルター	空气中 600℃×96h 加熱			
	重量減少率	形状保持性	柔軟性	耐粉体化
マイカ	1.9%	○	○	○
他社マイカ	4.8%	○	×	△
他社バーミキュライト	6.0%	○	×	○

試料寸法 : JPI 300lb 2B
 加熱サイクル : 600℃×24h×20cycles
 締付面圧 : 150MPa
 内圧 : 1.5MPa (窒素ガス)
 シール試験方法 : 水没法

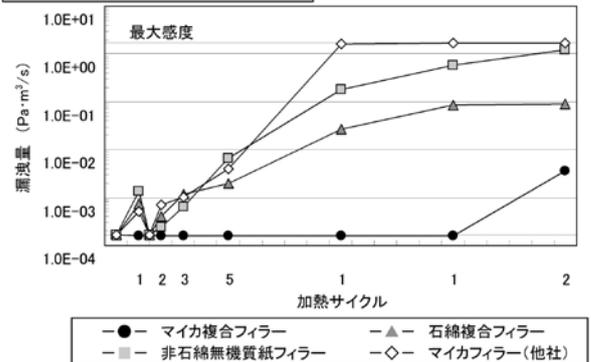


Figure3 熱サイクルシール試験結果

Table4 高温での使用実績

フィルター	設備・機器	温度	使用期間	状態
複合	RFCC設備	600℃	1年で定期交換	良好
複合	FCC設備	400～650℃	数ヶ月使用中	良好
複合	エチレンプラント	700℃	不明	良好
複合	エチレンプラント	350～500℃	4ヶ月で定期交換	良好
複合	エチレンプラント	500℃	1年10ヶ月使用中	良好
複合	ボイラー	400℃以上	11ヶ月使用中	良好
複合	無機繊維製造ライン	650℃	1年2ヶ月使用中	良好
マイカ	HTSポンプ	420℃	2～6年使用中	良好

2012年4月現在

しかし、複合フィルターうず巻形ガスケットも膨張黒鉛の酸化消失を完全に抑制することは不可能であり、時間経過とともに膨張黒鉛は消失し、いわゆる“寿命”が存在する。複合フィルターうず巻形ガスケットの寿命については、非石綿化のための緊急プロジェクトである2006年NEDO開発支援事業において、膨張黒鉛の酸化減量にArrhenius式を適用し、膨張黒鉛フィルター酸化の活性化エネルギーを測定し、その寿命予

測が可能であることを確認した¹⁾。すなわち、許容漏洩量以上の漏洩が発生する膨張黒鉛の消失量(限界消失量)が求められれば、膨張黒鉛消失の反応速度定数から算出される膨張黒鉛の消失速度によって、シール寿命を推定できる。

膨張黒鉛と酸素との反応は、反応速度は、式(1)のように酸素濃度と反応速度定数によって表される。

$$V = \frac{dW}{dt} = -kC[O_2] \quad (1)$$

V: 反応速度 W: 重量 t: 時間
k: 反応速度定数 C[O₂]: 酸素濃度

反応速度定数kは、式(2)で表され、いくつかの温度での反応速度定数を求め反応速度定数kと1/Tで整理すれば、活性化エネルギーを導くことができ、これにより、反応の律速過程の推定や任意の温度における反応速度定数を求めることができる。

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

A: 頻度因子 Ea: 活性化エネルギー
R: 気体定数 T: 絶対温度

膨張黒鉛単独での重量経時変化、及びフランジ締結したガスケットの膨張黒鉛消失減量の経時変化に Arrhenius 式を適用して、それぞれ膨張黒鉛単体、フランジ締結状態でのガスケットの膨張黒鉛の活性化エネルギーを求めた。(Table5)

Table5 膨張黒鉛消失反応の活性化エネルギー

	活性化エネルギー	
膨張黒鉛単体	Es	49.7 kcal/mol
フランジ締結状態	Ef	10.4 kcal/mol

膨張黒鉛単体の活性化エネルギーは、49.7kcal/molであり、この値は、Fullerによって導かれた膨張黒鉛の活性化エネルギー 44.2 kcal/mol²⁾や Zaghibらによる 44.9±0.5 kcal/mol³⁾とも整合するものである。一方、フランジ締結状態での膨張黒鉛消失の活性化エネルギーは、10.4 kcal/molであった。通常、拡散の活性化エネルギーは、反応の活性化エネルギーより小さく、2.9~9.6 kcal/mol程度とされる。すなわち、フランジ締結状態での膨張黒鉛の消失は、拡散律速が支配的であり、マイカファイラーによる酸素遮蔽効果がみとめられる。

次に、フランジ締結状態で膨張黒鉛の消失が進行したガスケット断面を観察したところ(Figure4)、外径側1巻き目の膨張黒鉛がほぼ消失しているのに対し、2巻き目は、ほぼ健

全であった。これより、複合ファイラーうず巻形ガスケットの膨張黒鉛の酸化消失は、ガスケットとフランジの界面に沿って進むのではなく、大気側から、膨張黒鉛1巻きごとに進んでいることがわかった。

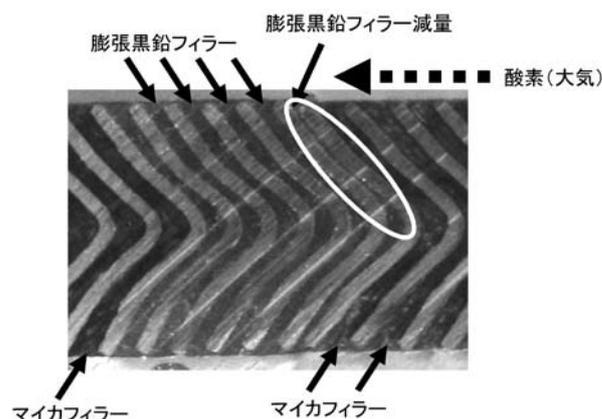


Figure4 約10%減量を生じたガスケット断面(外径側から大気侵入したケース)

こうして求めた膨張黒鉛の酸化消失速度と、膨張黒鉛の減量と漏洩量の関係からガスケットの寿命が求められる。すなわち、フランジ締結状態での膨張黒鉛消失の活性化エネルギーから対象温度での膨張黒鉛消失の速度定数を求め、膨張黒鉛消失速度を算出し、更に消失速度から、シール限界減量率となる時間を導いた。

NEDOの実証試験では、許容漏洩量を $4.7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ とした場合のシール限界減量率67%としたとき、Table6に示したように、寿命予測結果は600℃で4.5ヶ月、450℃で約16ヶ月であった。

Table6 シール寿命推定結果例

温度	℃	600	500	450
	推定寿命	month	4.5	9.8
day		136	294	470
h		3,260	7,066	11,272

4. 火力発電プラント他

火力発電でも現行の600℃級超々臨界(USC)ではうず巻形ガスケットが使用されている。ただし、火力発電は石油、石炭、天然ガスなどの化石資源を燃料としているため、資源の節減と二酸化炭素排出抑制の観点から、より一層の熱効率の向上が求められている。熱効率を向上させるためにはタービン入口条件の高温高圧化が必要で、特に次世代高効率発電システムとして期待される700℃級超々臨界圧発電

(A-USC)では、金属材料開発を含めた開発が国家プロジェクトとして進められている。

その他の高温領域としては、製鉄所のコークス炉や高炉、転炉などが挙げられる。これらは内圧が極めて低いため、高度なシール性は必要なく、織布ガスケットなども多く用いられている。当社ではバルカテックスガスケットとしてNo.N214、No.N314およびNo.N314に無機充填材を含浸し気密性を高めたNo.N314KSをラインアップしている。(Table7)

Figure5にN314とN314KSのシール性比較を示す。

Table7 バルカテックスガスケット

製品番号	製品概要	使用温度
No.N214	ゴム引きガラス繊維を所定の平面形状に仕上げたガスケット	400℃
No.N314	ゴム引き金属線入りセラミック繊維布を所定の平面形状に仕上げたガスケット	800℃
No.N314KS	ゴム引き無機充填材・金属線入りセラミック繊維布を所定の平面形状に仕上げたガスケット	800℃

試料寸法 : JIS 10K 100A
 加熱条件 : 400℃×15h
 締付面圧 : 20MPa
 流体 : 窒素ガス
 シール試験方法 : 水没法

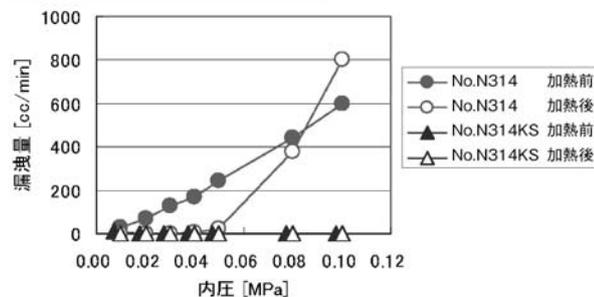


Figure5 No.N314KSとNo.N314シール性能比較

ボイラ・タービンの排熱ダクトの継手部分、ダンパ、マンホールなどにグランドパッキングが使用される例も少なくない。No. N340Mは基材に耐熱性の高いセラミックを使用しており、また、シール性向上を目的とした充填材にも無機化合物を使用しているため、耐熱性、耐薬品性に優れている。

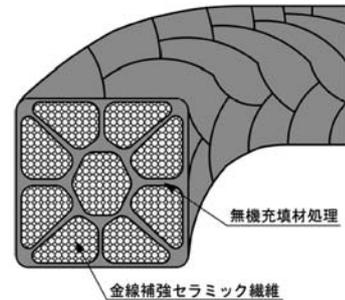


Figure6 No.N340M構成

Table8 No.N340M使用範囲

温度限界	800℃
圧力限界	0.49MPa

※ 高度の気密性が要求される箇所には適さない。

5. おわりに

今日、高温用ガスケットの主体はうず巻形ガスケットであるが、膨張黒鉛は450℃以上で酸化消失するため、複合ファイラーうず巻形ガスケットが使用されてきた。しかし、火力発電プラントをはじめ、高温化が進むことが予想され、より高度な高温仕様が要求されることも考えられる。そのため、マイカファイラーなどの耐熱ファイラーの高度化やメタルガスケットの充実など、ニーズに応じた製品開発を行っていく所存である。

6. 参考文献

- 1) NEDO平成18年度成果報告書、緊急アスベスト削減実用化基盤技術開発プロジェクト、シール材の非石綿代替製品に関する寿命推定実証技術の研究開発、2007年3月
- 2) E.L. Fuller, J.M. Okoh Kinetics and mechanisms of the reaction of air with nuclear grade graphite: IG-110, J of nuclear materials 240 (1997), 241-250.
- 3) K.Zaghib, X.Song, K.Kinoshita, Thermal analysis of oxidation of natural graphite: isothermal kinetic studies, Thermochemica Acta 371 (2001), 57-64.

(abstract)

The plant makes use of a variety of gaskets. Depending on the usage, selecting the proper sealant is of utmost importance. High temperature gaskets are primarily metallic and semi-metallic. Metal gaskets are suitable for high pressure situations. In oil refining, petrochemical, and thermal power generation plants temperatures can reach 500℃; here Spiral Wound Gaskets are largely employed. Metal gaskets are used in the case where temperatures exceed 500℃. Although Spiral Wound Gaskets make use of an expanded graphite filler and a compound filler when temperatures exceed

500°C, deterioration and shortened service life due to oxidization has necessitated the development of resilient new fillers such as mica.

Keywords:

high temperature gaskets, Spiral Wound Gaskets, mica

(摘要)

生产装置中会用到各种各样的密封垫片,符合使用条件的垫片选型则是重中之重。

高温用密封垫片基本上是金属、半金属密封垫片,其中金属密封垫片是高压用途下的主要选择。

石油精炼、石油化学以及火力发电相关的生产装置,多数都在500°C左右,使用的主要是缠绕密封垫片。超出该条件的情况则使用金属密封垫片。缠绕密封垫片中常用到膨胀石墨填料带以及复合填料带,但是膨胀石墨的氧化消失以及由此带来的寿命问题使得云母等耐热填料带的开发变得越发重要。

关键词:

高温用密封垫片, 缠绕密封垫片, 云母



野々垣 肇 Hajime NONOGAKI
シール開発部 開発グループ