重油燃焼ボイラの燃焼ガスによる腐食試験と
空気予熱器付着物について

大塚 唯男* 下田 修*

Studies on Corrosion by Combustion Gas and Air-preheater
Deposits in Oil Firing Boilers

Tadao Ohtsuka and Osamu Shimoda

Air preheater corrosion in oil firing boilers has been the subject of many research works, but almost all workers have not made any mentions on the relations between corrosion and deposits. We have examined the corrosion phenomena by deposit analysis with chemical and physical method, i. e. X-ray diffraction or infrared spectro-analysis. Results are summarized as follows.

1. 緒 言

近年の電力需要の著しい伸びに応じて、発電設備も年々飛躍的な増設が行なわれているが、特に火主水従の線にそった火力発電設備の新設と、その大容量化には目ざましいものがある。これに対応する燃料としては、わが国の石炭事情から考えて、今後石炭に加うるに重油の使用増加が予想されている。しかしながら重油燃焼ボイラにおいては、重油中のバナジウム、硫黄などによりボイラ高温部あるいは低温部の燃焼ガス側に汚損がみられるようである。輸入原油の大半が硫黄分の多い中東原油であるという実情から、硫黄分による低温部の汚損が当面の問題とみられている。すなわち、この重油中の硫黄分は燃焼により、亜硫酸ガスとなるが、同時に生成した微量の硫酸がボイラの低温部に凝縮し、そこを腐食させるためである。特に空気予熱器は硫酸を含む燃焼ガスがはじめてふれる低温表面であるため、最も腐食をうけやすい部分となる。このような燃焼ガスによる腐食に関する研究¹⁾は、重油の使用が世界的に高まっているので、各国で行なわれ、また低温伝熱面の腐食を対象とした研究²⁾も多い。しかし実情を調査してみると、この空気予熱器には、腐食の外に同時に付着物の推積が見うけられる。空気予熱器における付着物については、ほとんど検討されていないようであるが、この部分における腐食を検討するにあたって、空気予熱器付着物の堆積は切り離せない要因であると考えられる。よって腐食プローブ(腐食試験片)による腐食試験、および空気予熱器付着物

1) With the decrease in the surface temperature, corrosion and acid deposition on metal surface are highly increased, and this seems to be different from D. H. Kear's result, who observed a peak in the corrosion rate.

2) A correlation exists between the free acid contents (or $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) and combustible residue contents in the deposits.

の分析などより、この低温部表面における付着物の生成と腐食についての検討を行なった。

2. 試験方法

燃焼ガスによる腐食試験は、軟鋼試験片を取付けた腐食プローブを用い、空気予熱器の付着物はユングストローム型空気予熱器および鋼管型空気予熱器より採取したものについて分析を行なった。試験が行なわれたボイラの概要は表1に示す。

表1 ボイラの概要

ボ イ ラ		東京電力KK鶴見発電所	
		No. 4B	No. 11B
型 式		B & W (日立) 単 胴 輻 射 型	三菱長崎水管式 輻 射 - 胴 型
出 力	MW	66	—
蒸 発 量 (最大連続)	T/H	280	160
蒸 気 圧 力 (過熱器出口)	kg/cm ²	91	45
蒸 気 温 度 (過熱器出口)	°C	513	430
空 気 予 熱 器		鋼 管 型	鋼 管 型
重 油 用 バ ー ナ		蒸気噴霧式	圧力噴霧式

2.1 腐食プローブによる試験³⁾

2.1.1 腐食プローブ

この試験片は写真1および試験片先端部詳細は図1に示す。半球状の試験片(M)は表面積約18cm²、厚さ5mmの軟鋼製で、裏面から熱電対、鉄—コンスタンタン線(0.5mmφ)を埋込んである。これを長さ1.2m、直径32mmφの支持鋼管(P)の先端に取付けてある。この試験片は支持鋼管中の導管を通した圧縮空気により

* 財団法人電力中央研究所技術研究所(東京都北多摩郡狛江町岩戸)

M: 軟鋼試験片 P: 試験片支持鋼管
F: 取付用フランジ A: 圧縮空気導入口
T: 補償導線

写真 1 腐食プローブ

図 1 試験片先端部詳細図

所定の温度に調節できるようにしてある。なお、試験片の表面温度は、別に作った同じ型の試験片によりチェックした。この試験片は、武蔵工大古浜庄一教授の試作によるもので、熱電対測温接点は深さをかえて3ヵ所に埋込んである。表面温度はこの3点の温度を外挿して推定した。

2.1.2 試験方法

試験片の表面は、使用に先立って研摩紙(エメリー04)で十分にみがき、アルコールを浸した脱脂綿で清める。プローブは煙道ガスの流れと直角を保つように煙道内に挿入する。測定は2本のプローブを同時に挿入して行なう。測定位置は、表1 No. 4 B の場合、空気予熱器中間部(ガス温度約180°C)、No. 11 B の場合、空気予熱器入口部(ガス温度約250°C)である。試験条件は95°Cで挿入時間1時間を標準とした。取出後は直ちに試験片に蒸留水を吹付け表面の付着物をピーカーに洗い落とす。洗液はガラスフィルター(G-4)で濾別する。残渣は必要があれば秤量する。濾液は250 cc とし分析用試料とする。

2.1.3 鉄の定量⁴⁾

分析用試料より5 cc をとり、 α -フェナントロリン溶液により発色させ、1 cm のセルを用い分光光度計により吸光度を510 m μ で測定し、検量線により鉄の量を求め、この鉄量をもって腐食量とした。

2.1.4 SO_4^{2-} の定量⁵⁾

分析用試料より25 cc をとり、クロム酸バリウム過塩素酸溶液を加える。遊離した CrO_4^{2-} は1 cm のセルを用い分光光度計により吸光度を366 m μ で測定する。検量線により SO_4^{2-} の量を求める。

2.2 空気予熱器付着物の分析⁶⁾

2.2.1 付着物の採取

鋼管型空気予熱器(表1 No. 4 B) 付着物の採取にあたっては、このボイラが試験期間だけ重油燃焼を行なったものであるから、石炭焚きの影響をさけるため、あらかじめ鋼管内は十分清掃しておき、試験終了後付着物を取り出した。他の発電所におけるユングストローム型(再生型)空気予熱器付着物は、当初より重油燃焼を行っていたボイラにおけるもので、鋼板からかき落して採取した。

2.2.2 分析方法

採取した試料は、インクリメント縮分法により、約5 g とし、水150 cc に溶解濾別する。残渣は80°Cで乾燥、秤量後1,000°Cで灼熱する。残量を灰分とし、その間の減量を未燃分(可燃性残渣)とする。濾液の一部をとり、H型イオン交換樹脂で処理後(この際付着物中に Cl^- 、 NO_3^- は認められなかった)、N/10 NaOHで滴定し、 SO_4^{2-} を求める。 Fe^{2+} は、濾液の一部をとって濃硫酸を少量加え、N/10 KMnO_4 の滴定により、また Fe^{3+} は、濾液の一部をとって、濃塩酸、沃度カリを加え、N/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定して求めた。このほか、ドロマイト注入時の付着物の場合には、濾液の一部をとり、鉄を除去後、EDTAで滴定して Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を求めた。

3. 結果と考察

3.1 表面温度の影響

空気予熱器出口における排ガス温度は、ボイラの熱効率を高めるために、できるだけ下げることが望まれている。したがって、表面温度もそれに伴って低くなる。しかし、表面温度の低下とともに腐食も次第に増すために運転上、約75°Cが表面温度の限度とされているようである。この表面温度と腐食の関係について腐食プローブによる結果を図2、および図3に示す。これらの結果は、ボイラの型式、過剰空気率および燃料油中の硫黄分などがそれぞれ異なる場合のものであるが、表面温度と腐食量の関係は、いずれも表面温度の低下にともなって腐食量が増加を示している。図3では、70~90°Cの間で腐食量に大差は見られないが、60°C以下ではさらに増すようである。腐食量と同時に定量した SO_4^{2-} もこれと大体同じ傾向である。

このように腐食量が表面温度の低下に伴って次第に増加を示すという傾向は、D. Flint & R. W. Kear らの

ボイラ：鶴見発電所 No. 11B
 燃料油中の硫黄分：2.7%
 燃焼ガス中の O_2 %：5.0~5.5% (空気予熱器ガス出口にて)
 平均値の信頼限界 (信頼度 95%)：Fe ± 14 mg/dm²
 SO₄ ± 27 mg/dm²

図 2 表面温度と腐食量の関係— 1

ボイラ：鶴見発電所 No. 4B
 燃料油中の硫黄分：2.1%
 燃焼ガス中の O_2 %：4.5~4.9% (空気予熱器中間部にて)
 平均値の信頼限界 (信頼度 95%)：Fe ± 16 mg/dm²
 SO₄ ± 28 mg/dm²

図 3 表面温度と腐食量の関係— 2

ボイラ：鶴見発電所 No. 4B
 試料：図 3 と同じ
 平均値の信頼限界 (信頼度 95%)： ± 40 mg/dm²

図 4 表面温度と付着物の関係

実験結果⁷⁾と異なっている。彼らの結果では、露点以下約 30°C において腐食量に一つの極大値が示されてい

る。この現象については議論のあるところであるが、これは燃焼ガスと表面温度とが、ある温度差以上になると、ガス中の硫酸がミストとして運ばれてしまい、硫酸の表面への凝縮量が減少するため、腐食量に変化を生じると説明されている。この腐食量に極大値が認められるという表面温度域に空気予熱器の表面温度域が入るので、このような腐食現象が存在することは問題である。これについてはさらに検討すべき点であるが、D. Flint らの結果と図 2、図 3 に示される傾向のちがいは、図 4 に示す表面温度と付着物の堆積量との関係が、その一つの説明になろう。図 4 の結果は、図 3 に得られた試料により同時に測定されたものであり、バラツキはあるが、表面温度が約 100°C 以下では、付着物の堆積が増加を示している。また付着物分析結果⁶⁾により、未燃分と遊離硫酸とは正の相関関係があると推定されているから、ガス中に運び去られるはずの硫酸分が、この付着物とともに表面に凝縮したため、腐食量の極大値が存在しなかったものと考えられる。なおガス中の水分含有率が一定の場合、表面に凝縮した硫酸の平衡濃度は、図 5 に示されるように、その表面温度で定まると推定されている⁸⁾。したがってこのような環境下における表面の腐食については硫酸濃度、あるいは硫酸の凝縮速度などとの関係よりさらに究明されるべき問題と考えられる。

図 5 表面温度と凝縮した硫酸の平衡濃度

3.2 燃料中の硫黄分の影響

燃料中の硫黄分と腐食量、および燃焼ガス中の SO₃ 含有率との関係は図 6 に示す。この結果は、同一ボイラにおいて同じ試験期間中に行なわれたものである。いずれも硫黄分の増加に伴い、parabolic な傾向で増加を示している。この関係を図 7 に示すと腐食量は、燃焼ガス中の SO₃ 含有率の増加により、指数関数的に増加を示す。この曲線と x 軸との交点は、燃焼ガス中に SO₃ が存在していても腐食が見られない場合である。このよう

ボイラ：鶴見発電所 No. 11 B
燃焼ガス中の O_2 %: 5.0~5.5% (空気予熱器ガス出口にて)
平均値の信頼限界 (信頼度 95%) : 腐食量 $\pm 14 \text{ mg/dm}^2$
図 6 燃料油中の硫黄分と腐食量および燃焼ガス中の SO_3 (%) の関係

図 7 腐食量に及ぼす燃焼ガス中の SO_3 (%) の影響

図 8 付着物中の SO_4/Fe (モル比) と未燃分の関係
な SO_3 濃度のガスでは、その露点が試験片表面温度の 95°C より低いことを示すものと推定される。

3.3 空気予熱器付着物中の未燃分と遊離硫酸について

図 9 付着物中の SO_4/Fe (モル比) と Fe^{2+}/Fe^{3+} の関係
分の間には正の
と Fe^{2+}/Fe^{3+} の関係
相関々係のある

ことが示される。硫酸鉄が腐食生成物の多くを占めるから、このモル比が 1~1.5 以上は遊離硫酸の存在を示すものである。すなわち遊離硫酸の堆積は未燃分と密接な関係にあるといえる。

3.4 付着物中の腐食生成物と硫酸分について

図 9 は遊離硫酸と Fe^{2+}/Fe^{3+} との関係を示したものである。付着物中における遊離硫酸の増加により、腐食生成物中における硫酸第一鉄が第二鉄塩より次第に多くなることが推定できるが、これについては次のように考えられる。遊離硫酸が増すに伴って腐食反応が激しく進み、腐食生成物が多量に生成するため酸素が欠乏状態と

表 2 付着物の X 線分析結果

	鋼管型空気予熱器*	ユングストローム型空気予熱器
X線回折	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ $FeSO_4 \cdot H_2O$ (ツララ状)	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
蛍光X線	Fe Ni Zn Cu V	Cu Zn Ni Fe Mn Pb Zn Ni Cu Fe V

* 鶴見発電所 No. 4 B

— 比較的多いと思われるもの、 = いくぶん多いと思われるもの

図 10 付着物中の $SO_4/Fe + NH_3$ (モル比) と未燃分 (アンモニア吹込の場合)

なり、零囲気が還元性となる。したがって Fe^{2+} の酸化が抑制され、このような環境下において生成した腐食生成物では、 Fe^{2+} の方が Fe^{3+} より多く存在することになるものといえよう。このことは、X線回折結果 (表 2) において硫酸第一鉄の存在が確認されたことから説

図 11 付着物中の $\text{SO}_4/(\text{Fe}+\text{Ca}+\text{Mg})$ (モル比) と未燃分の関係 (ドロマイト吹込の場合)

明できる。図 10 および図 11 は煙道ガス中にアンモニア、ドロマイトなどをそれぞれ吹込んだ場合の付着物の分析結果を示したものである。いずれも中和により遊離硫酸がほとんど含まれていないか、あるいは存在してもわずかになっている。これらの付着物中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ は、0.6~0.7 であり、図 9 と比べて Fe^{3+} の方が Fe^{2+} より多い傾向を示している。また X 線分析によっても第一鉄塩は確認されていない。このことは空気予熱器の腐食生成物が零囲気により異なることを示すものといえよう。さて硫酸第一鉄の融点 (64°C) は、推定される空気予熱器表面温度より低いので、表面においては溶融状態となり、流下堆積し未燃分、灰などの溶着を促進させる原因になると推定される。また腐食生成物として $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ などが確認されているので、これらの除去には、その水に対する溶解度が最大を示す約 65°C の熱水による洗浄が効果的といえよう。

3.4 未燃分中の炭化水素について

未燃分の元素分析の結果 (表 3)、水素が認められたので炭化水素の存在を推定し、赤外線分光分析を行なった結果、炭化水素が確認され、またそれらは二重結合を有するものであることも認められた。このような炭化水素の存在は、その堆積の原因を一層複雑にするものである。特に微量ではあるが、二重結合を有する炭化水素と遊離硫酸の共存状態より、炭化水素の重合生成物とか、ガム質⁹⁾の存在も予想されるが、その確認は今後に残された

表 3 空気予熱器付着物の元素分析結果

空気予熱器			ユングストローム型			鋼管型*
水	分	%	7.19	23.27	1.7	2.0
全	硫	%	13.21	12.92	3.6	3.8
炭	素	%	36.21	28.40	83.5	67.8
水	素	%	1.65	1.54	0.1	0.1
窒	素	%	0.18	0.22	0.8	0.6

* 鶴見発電所 No. 4 B

問題である。

4. 結 言

重油燃焼ボイラの空気予熱器の腐食が注目されていながら、そこに堆積する付着物についてはあまり検討されていなかった。筆者らは、この部分における腐食現象を検討するにあたり、おもにそこに堆積した付着物に注目し、またその分析結果より考察を行なった。おもな結果は次のように要約される。

1) 腐食プローブによる結果では、表面温度が低下するに伴って腐食量、付着する硫酸量および付着物などの堆積が増す傾向が認められた。しかし腐食量に一つの極大値を示すような温度域は認められなかった。

2) 空気予熱器付着物中に含まれる遊離硫酸と未燃分および $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ との間には、正の相関々係が認められ、また付着物中の腐食生成物としては硫酸第一鉄が確認された。

これらのことは、付着物中に存在する未燃分と遊離硫酸が正の相関々係にあり、また表面の零囲気は付着物の堆積により還元性が保たれていること、および表面温度の低下にしたがって付着量が増加する傾向のあることなどによるといえよう。

3) 燃焼ガス中への硫酸中和剤の吹込みにより、付着物および腐食生成物の組成に変化が認められたが、このことは付着物の堆積に硫酸が影響していることを裏付けるとともに、添加剤使用が効果的であったことを示したものと見える。

なおガス中の硫酸の表面への凝縮速度および表面に凝縮した硫酸濃度の決定などは残された問題点であろう。

終りに、種々ご教示を頂いた東京工業試験所第 6 部第 4 課長重野隼太氏、現場試験において御協力頂いた東京電力 K K 鶴見発電所関係各位ならびに同所田中健二氏、試験片温度測定にご協力頂いた武蔵工大古浜庄一教授、また終始実験に協力された当所化学研究室矢田部照夫、杉野邦雄氏の各位に対し深甚の謝意を表する次第である。(昭和 35 年 12 月 26 日受理)

文 献

- たとえば L. K. Rendle, R. D. Wilsdon & G. Whittingham: 5th. World Petr. Congress Sect. VII, Paper 11 (1959)
- たとえば P. D. Moskovits: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1305 (1959)
- G. G. Thurlow: *J. Inst. Fuel.*, **25**, 252 (1952)
- APHA et al.: "Standard Method for the Examination of Water, Sewage, and Industrial Wastes" p. 125 (1955)
- 加藤外: 日化, **76**, 373 (1955)
- 大塚, 下田外: 電力中研技研報告 (化学 60002) (1960)
- D. Flint & R. W. Kear: *J. Appl. Chem.*, **1**, 388 (1951)
- H. D. Taylor: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1114 (1951)
- たとえば 風当: 化学と工業, **10**, No. 1, 21 (1957)