添加剤注入法による重油専焼ボイラの外部腐食の防止*

原田良夫** 梶野 勇**

Prevention of External Corrosion in Oil Firing Boiler by Additive Injection Methods

Yoshio Harada and Isamu Kayano

The effect of magnesium hydroxide water slurry and dolomite powder injection methods for preventing high and low temperature corrosion in heavy oil firing boiler was investigated. The results of the investigation are briefly summarized as follows :

(1) The magnesium hydroxide injection was effective for reduction of low temperature corrosion, and the deposits sticking to boiler surface of high temperature zone turned coarse-grained and brittle.

(2) Decrease of corrosive property of the high temperature zone deposit was also perceived

from both change of its chemical composition and rise of its melting point.

(3) Dolomite injection also resulted in reduction of corrosivity of high temperature zone deposit and rise of its melting point.

(4) Calcium oxide in dolomite reacted with sulfur dioxide and sulfur trioxide in combustion gas on high-temperature zone.

From the above, the additive injection system was confirmed to be a very effective means for various purposes.

1. 緒 言

わが国の重油専焼ボイラ（以下重専ボイラ）においては、これが採用当初に考えられたような管材に対する顕著な高温腐食現象はほとんど経験されず、また相当激しい構成材料の腐食を伴った空気予熱器を中心とした低温腐食も、低過剰空気燃焼（以下低 O_2 燃焼）の普及により小康状態を維持しているため^{1,2)} 防食を目的とした添加剤注入法はほとんど採用されず、もっぱら NH_3 注入のみが、アシッドスマットなどの排煙公害対策として利用されているに過ぎない。しかし筆者ら³⁾ が過去十数回の重専ボイラについて、炉内付着物の性状を調査したところその腐食性はかなり激しく、管壁温度が現在のものより上昇するようなことがあると、高温腐食の発生は必至であり、また付着物は厚く生長し、管壁に対し強固に融着する傾向があるため、伝熱面障害や炉内清掃時の支障となっているなど、潜在的な問題点はかなり多いのが実情である。いっぽう低温腐食についても、ボイラの立地条件によっては、低 O_2 燃焼の実施が困難である場合があり、特に最近では排煙公害との関連もあって、経済

的かつ効果的な添加剤注入法の確立が望まれている。すなわち適当な添加剤と注入法を選択すれば、その作用機構から考えて高低温腐食はもとより、伝熱面障害や排煙公害など多目的な障害対策として利用できる可能性がさぶる強いためである。そこで筆者らは、当社が開発した水酸化マグネシウムのウォータスラリー（以下水マグスラリー）を燃料中へ注入する方法⁴⁾ およびドロマイト粉末を炉中へ直接注入する方法を事業用の大形ボイラに適用し、その効果を総合的に調査した。本文はこれらの結果から外部腐食障害に対する効果を中心としてとりまとめた。

2. 実験方法

2.1 供試ボイラの概要と添加剤注入法

水マグスラリー注入を実施したボイラは、発電出力 375 MW、蒸発量 1,125 t/hr 蒸気圧力 177.3 kg/cm²、蒸気温度 571°C、重油消費量 80 t/hr の性能を有する大形の新鋭ボイラである。水マグスラリーの注入は、まず 12% $Mg(OH)_2$ 水溶液を調整タンク内にてつくり、これを燃料重油とともに、ジェットミキサ、オリフィスキサなどを通してよく混合するように注入した。 $Mg(OH)_2$ としての注入量は、重油消費量に対し、0.06% を標準とし、約 7,000 時間ほぼ連続して注入した。なお本ボイ

* 昭和 44 年 10 月第 16 回腐食防食討論会（金沢）にて発表

** 三菱重工業(株)神戸研究所（兵庫県明石市魚住町清水字北沢）

表 1 腐食試験用鋼材の化学組成

材 料	化 学 成 分 (%)									取付位置
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	
STBA 24	0.10	0.33	0.44	0.019	0.016	—	2.10	0.95	—	—
SUS 29 HTB	0.05	0.53	1.69	0.026	0.011	12.30	17.1	—	Ti 0.50	—
軟 鋼	0.13	0.23	0.26	0.010	0.011	—	—	—	0.02	AH・D
コルテン鋼	0.10	0.45	0.37	0.082	0.050	0.67	0.68	—	0.27	AH・D
SUS 21	0.06	0.60	0.45	0.023	0.007	—	12.92	—	0.23	D
SUS 27	0.05	0.71	1.76	0.031	0.008	9.46	18.51	—	—	D
SUS 32	0.05	0.80	1.70	0.041	0.009	12.54	16.61	2.63	—	D

(注) AH: 空気予熱器 D: 煙 道

ラの燃料重油中の S は 2.45%, V_2O_5 は約 200 ppm であるので, Mg/V は 2.2 となる。

いっぽうドロマイト注入を行なったボイラは, 発電出力 125 MW, 蒸発量 435 t/hr, 蒸気圧力 139 kg/cm², 蒸気温度 541°C, 重油消費量 28 t/hr の性能を有するものである。ドロマイトは $2CaCO_3 \cdot MgCO_3$ として 95.5% 以上の純度を有するものを, 200 メッシュ以上の粒度に細粉し, これをバーナの二次空気孔から, 重油消費量に対し 0.05~0.03% の割合で注入した。なお本ボイラの使用重油中の S は 2.80% V_2O_5 は 100~150 ppm であり, Ca+Mg/V は 1.68~2.50 の範囲内で変動している。

2.2 腐食防止効果の評価法

高温腐食については, 実際のボイラにおいてほとんど経験されていないので, 定量的に効果を把握することが困難である。そこで炉内に付着たい積する重油灰の外観性状, 化学組成, 融点などの変化から添加剤の注入効率を推定し, さらに注入後の炉内から採取した付着物によるボイラ用鋼管の腐食試験を行なって, 高温腐食性の低下を判定した。

また低温腐食に対する効果は, 燃焼排ガス中の SO_3 量の変化および空気予熱器, 煙道などの低温部に取付けた試験片の重量変化量から判定することとした。表 1 に高温腐食試験および低温部に取付けた試験用鋼材の化学組成を示した。

3. 実験結果および考察

3.1 水マグスラリー注入による防食効果

3.1.1 付着物の外観性状の変化

一般に重専ボイラの高温部にたい積する付着物は, 黒紫色をした光沢結晶質でかつ融着した厚肉・硬質・ち密な性状を有する上部構成層と, 黄白色を呈し管表面に融着して剥離しにくい下層部のものから構成されていることが多い。水マグスラリー注入後においては, このような現象はまったく認められず, 注入した $Mg(OH)_2$ が, 付着物の融着防止に非常に効果的であることが認められた。たとえば写真 1 は水マグスラリー注入前後の付着物の

注 入 前

注 入 後

写真 1 水マグスラリー注入前後の高湿部付着物の外観

外観状況を示したもので、注入後は微小な粉末状の付着物が、非常に脱落しやすい状態で付着している特徴が見られる。

またボイラ低温部における付着物の性状変化は、高温部のものほど顕著でないが、注入によって付着物が乾燥し、低温部特有の粘着性ある付着物の生成がかなり抑制される傾向が認められる。

3-1-2 付着物の化学組成の変化

水マグスラリの注入によって、炉内にたい積する付着物の組成は、燃焼室、過熱器、再熱器などの高温部において、大きな変化が認められる。表2はこの状況を示したもので、注入前の付着物の主成分は $V(V_2O_5)$ 、 $Na(Na_2O)$ 、 $Fe(Fe_2O_3)$ 、硫酸塩 (SO_3) などであり、特にV含有量が非常に高く、 V_2O_5 として全体の70~80%にも達している。これに対し、水マグスラリを注入すると、Mg成分の増加に伴って、V成分が53~57%に低下し、Naも低下する傾向が認められる。このようなこ

とから、付着物中のMg/V比は、注入前の0.01以下から、0.31~0.54に増加し、組成的にも付着物の高温腐食性かなり低下していることが推定される。なお硫酸塩のみは水マグスラリの注入によって若干増加しているが、これは高温部に付着したMgの一部、特に被暴温度が比較的低い管壁近傍のものが、燃焼ガスの SO_2 、 SO_3 などのS酸化物と反応して $MgSO_4$ を形成したためと考えられる。燃焼ガス温度が高く、蒸気による冷却作用の少ない管外周部付近のものは、S酸化物とほとんど反応せず、MgOとして存在しているものと思われ、このことは付着物中のMgO/ SO_3 モル比が非常に大きいことから明らかである。したがって残余のMgOは、V化合物と反応するか、あるいはMgOのままの状態で混在しているものと推定される。X線回折の結果では、後者の状態で存在しているものが多く、 $MgO \cdot V_2O_5$ 系化合物が意外に少ないことが判明したが詳細についてはなお検討中である。

表 2 水マグ注入前後の付着物の組成

分析項目		主 要 成 分 (%)					Mg/V (重量比)
位 置		SO_3	V_2O_5	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	
燃 焼 室		8.71	70.2	7.25	0.26	6.27	<0.01
		3.62	54.4	1.95	20.6	4.59	0.41
過 熱 器	(1)	1.08	85.0	4.02	0.12	5.41	<0.01
		4.00	53.1	1.01	26.9	1.81	0.54
	(2)	4.16	69.8	4.77	0.18	7.29	<0.01
		13.0	54.8	3.08	16.9	2.80	0.33
再 熱 器		3.03	79.5	6.12	0.20	9.02	<0.01
		11.7	56.6	3.74	16.4	3.99	0.31

(注) 上段：注入前 下段：注入後

図 1 炉内におけるバナジウムとマグネシウムの分布

いっぽう Mg と V 両成分の炉内全域における分布状況を取りまとめると図1に示すような結果が得られ、両成分が興味ある挙動を示しているのがわかる。すなわち水マグスラリ注入前のV分布を見ると、燃焼室や高温部では V_2O_5 として、60%以上の高含有率を示しており、特に高温部では、いずれの器管においても75%以上含まれ、V成分が高温部に蓄積されやすいことがうかがわれる。水マグスラリを注入すると、付着物中に占めるV成分の割合は低下するが、炉内における分布状態は注入前とほとんど変化せず、むしろ管壁温度の高い部分ほど多く含まれている傾向がよりめいりようとなり、Vの高温部蓄積性は水マグスラリの注入によっても変化していないことが推察される。

これに対し Mg の分布状態は、燃焼室や板形過熱器に多く、以下つり下形二次過熱器、同再熱器の順に低下し、燃焼ガス流れの下流に位置する器管ほど含有量が次第に低下している状況が観察され、V成分とまったく逆の分布状態を示している特徴がある。この原因として燃料中および燃焼ふん囲気中における両成分の形態の相違をあげることができ

る。すなわち燃料中に含まれている V 化合物は、油溶性³⁾で均一に分布しているが、 $Mg(OH)_2$ 粒子は 1μ 以下のきわめて微細なものであるものの、油溶性物質に比べると均一性に欠けることが考えられる。このため燃焼時にそれぞれ単独の状態で燃焼ふん囲気にさらされるものが多く、Mg と V の化合反応がこの時点で完結されない。また燃焼後は、Mg は主として MgO の固体物質となって、衝突付着するのに対し、V は一度気化し、高温部で凝縮する機構をとるものがかかなりあるため、図 1 のような分布状態を示したものと推定される。このことは高温部の同一器管における両成分の分布を見ても明らかであり、Mg はガス流の上流側に位置する前面部に多

く、下流側の後面部に少ないのに対し、V は管壁温度(蒸気温度)の高い後面に多く、衝突による付着よりも、高温部への凝縮が支配的であることがうかがえる。

3.1.3 付着物の融点上昇と腐食防止効果

高温部付着物を対象として融点を測定し、水マグスラリー注入による融点上昇効果を調べた。図 2 はこの結果から Mg 含有量と融点の関係を示したもので、注入前の付着物の融点は、 $670\sim 700^\circ C$ の範囲にあり比較的低融点であるが、注入後には Mg 含有量の増加とともに、確実に上昇しており、付着物の融点上昇効果が Mg 含有量に支配されていることが明らかである。

また図 3 は付着物の腐食性低下の程度を実験的に調査した結果を示したものである。炉内から採取した付着物中にボイラ用鋼管材料を試験片 ($30\times 5\times 5mm$) として埋没し、電気炉中で $600^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $700^\circ C$ の温度条件でそれぞれ 100 時間腐食試験を行なった。この結果から明かなように、両材料とも付着物中の Mg/V 比が高くなるほど腐食量が少なくなっており、融点の上昇効果が直接腐食性の低下としてあらわれている状況がよく観察される。

3.1.4 低温腐食防止効果

(1) 排ガス中の SO_3 減少効果

一般に重専ボイラの排ガス中に含まれている SO_3 量は、燃焼用空気の不燃率と密接な関係にあり、空気不燃率の少ない条件では SO_3 量が少なくなることが知られている。このようなことから本実験においても、水マグスラリー注入前後の排ガス中の SO_3 量を凝縮中和法により求めた。図 4 はこの結果を空気予熱器入口における過剰空気量 ($O_2\%$ として) との関係で示したものである。注入の有無にかかわらず、 O_2 量が低いと SO_3 量は低下しているが、無注入の場合には運転時間が長くなると、

同一 O_2 量で燃焼が行なわれても、 SO_3 の絶対量は次第に上昇する傾向があり、定期検査直後と直前では同一条件において SO_3 量にかなりの差が認められる。この原因は炉内全体が V および Fe 酸化物を含む付着物によっておおわれた結果、これらの酸化物による触媒作用⁶⁾により、 SO_2 から SO_3 への転化が促進されたものと考えられる。これに対し水マグスラリーを注入すると、定期検査直

図 2 マグネシウム含有量と融点の関係

図 3 マグネシウム添加量と腐食量の関係

図 4 水マグスラリー注入の有無と SO₃ 量

後の炉内が清浄な状態で、低 O₂ 燃焼領域では SO₃ 量はほとんど変化していないが、高 O₂ 燃焼時において SO₃ 量の低下が認められるとともに、ボイラの運転時間が増大しても、SO₃ 量と O₂ 量との関係はほぼ注入初期の状態を維持しており、SO₃ 量の増加は認められない特徴がある。

また排ガス中の SO₃ 量に対する作用として、次のような現象も認められた。すなわち重油燃焼中に水マグスラリーを注入すると、SO₃ 量はすぐには低下せず、2～3 日後から次第に低下する現象があり、逆に注入を停止しても直ちに SO₃ 量は増加せず数日間は注入中の状態を維持するなどのきわめて興味ある現象である。このようなことから水マグスラリー注入による排ガス中の SO₃ 減少機構は、伝熱面部における V および Fe 酸化物などの付着物の触媒作用によって生成する SO₃ の抑制が主であると考えられる。

$MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$ による中和反応は燃焼ガス中の両成分量が互いに少ないため反応の機会が少なく、かつ固体—気体反応では、固体内の拡散速度が律速となるので、炉内滞留時間では十分な反応が期待できない。さらに反応平衡から前記反応が期待できるのは、ふん囲気中の SO₃ 量を 30 ppm と仮定しても、約 655°C 以下の領域であり、ボイラ炉内におけるこのような温度領域は、横置形過熱器から節炭器までのきわめて狭い範囲に限定されていることからほとんど考えられない。またこのことは、表 2 に示した高温部付着物の分析結果による SO₃/MgO モル比からも明らかであり、別途空気予熱器入口において採取したばいじんの化学分析結果からも認

められた。すなわちこの場合もばいじん中の MgO 量に比べ、SO₃ 量が非常に少なく、SO₃ 量に対応する理論的な MgO 量は全体の約 20% に過ぎないことが経験されている。

(2) 試験片の腐食量低下

以上の排ガス中の SO₃ 低下現象は、低温部に取り付けた試験片の腐食量にもめいりょうにあらわれている。図 5 は空気予熱器の低温端部に取り付けた試験片の腐食量

図 5 エアヒータにおける腐食量と過剰空気量との関係

を、同じような要領によって十数基の空気予熱器の腐食状況を調査した結果と対比したもので、軟鋼、コルテン鋼とも無注入時の腐食量に比べはるかに少なくなっている。また表 3 は煙道の試験片の腐食量を調べた結果であ

表 3 水マグ注入による煙道の防食効果

項 目	腐 食 量 μ/1,000 hr				
	軟鋼	コルテン鋼	SUS 21	SUS 27	SUS 32
注 入 前	8.1	8.2	8.1	8.2	7.0
注 入 後	1.7	1.7	0.4	0.5	0.7

り、煙道部においてもかなりの防食効果が認められる。

いっぽう低温部付着物について化学分析を実施した結果は表 4 に示すとおりであり、注入前のものは硫酸塩と Fe を主成分としているが、注入によって Mg が増加し、これに伴って Fe 分の減少が認められる。この点からも低温部に対する腐食防止効果がうかがえる。なお低温部付着物中の Mg は、そのほとんどが MgSO₄ として存在し、これが薄くも密な状態で試験片を被覆しており、排ガス中の SO₃ 減少と相伴って腐食作用を抑制しているものと考えられる。

(3) 排ガス中のばいじん量の低下

水マグスラリー注入の効果として、排ガス中のばいじん量の低下も認められる。表 5 は排ガス中の SO₃ 量を測

表 4 低温部付着物の化学分析結果 (%)

採取位置 分析項目	水マグスラリ注入			無 注 入		
	空気予熱器	煙 道		空気予熱器	煙 道	
pH (1 g/100 ml H ₂ O)	2.15	2.10	2.70	1.45	1.95	2.80
全 S as SO ₃ (%)	46.3	52.8	34.6	50.9	49.4	30.4
全 Fe as Fe ₂ O ₃ (%)	7.19	20.4	2.54	8.42	33.0	28.7
全 V as V ₂ O ₅ (%)	11.0	5.33	4.73	4.55	1.08	0.13
全 Ni as NiO (%)	32.0	2.20	1.01	0.74	0.15	0.24
全 Na as Na ₂ O (%)	0.21	0.16	0.10	—	—	—
全 Ca as CaO (%)	0.22	0.34	0.34	0.90	0.22	0.28
全 Mg as MgO (%)	8.94	6.42	5.22			
C (%)	10.8	2.44	37.4	13.3	3.72	5.55
酸 不 溶 分 (%)	0.30	0.20	0.30	1.20	0.20	0.46

表 5 水マグスラリ注入の有無とばいじん組成

水マグスラリ 注入の有無	O ₂	全ばいじん量	ば い じ ん 組 成 (mg/Nm ³)			
	(%)	(mg/Nm ³)	V ₂ O ₅ + Fe ₂ O ₃ + NiO	MgO	SO ₃	未燃炭素
注 入	0.46	75	16	19	7	33
無 注 入	0.44	143	17	0	2	124

表 6 ドロマイト注入前後の付着物の組成

位 置	主 要 成 分 (%)						融 点 (°C)
	SO ₃	V ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	
過熱器(1)	11.2	64.1	7.55	—	0.99	2.77	670
	34.1	10.2	1.05	14.5	29.0	1.04	>1000
過熱器(2)	25.2	30.1	16.4	—	2.73	14.1	700
	37.3	19.1	1.9	10.3	21.5	2.84	>1000

定した際に採取したばいじん量とその組成を示したもので、全ばいじん量は約 1/2 に低下している。本来ならば水マグスラリの注入によって MgO を生成するため、ばいじん量は増加するはずであるが、この増加分よりもばいじん中の主成分である未燃炭素分の減少量が圧倒的に大きいので、全ばいじん量として大幅な減少をきたしたものである。この未燃炭素分の減少理由は、注入した水マグスラリが燃焼室の管壁に付着して重油灰持の黒度を低下させ、その部分における熱吸収が減少して燃焼ガス温度の低下が抑制されることが一つの要因となっているものと考えられ、事実燃焼室出口におけるガス温度は無注入時より 80~100°C 上昇していることが観測されている。このようなことから、水マグスラリを注入すると、未燃炭素分が急激に低下するため、さらに低 O₂ 燃焼が可能となり、それだけ排ガス中の SO₃ 量が低下し、低温腐食が減少するなど、防食のみならず排煙公害に対してもかなりの効果が期待できそうである。

3.2 ドロマイト注入による防食効果

3.2.1 付着物の外観性状変化

ドロマイト粉末を注入すると、融着した、硬質・ち密

な高温部付着物特有の性状に変化が見られ、特に融着現象はまったく消失し、管壁から容易にはく落するようになる。しかし水マグ注入の場合に比べると、付着物がややかたく、管壁に対する付着力も若干強く、またはく離脱落する際の塊も大きいなどの差が認められる。

3.2.2 付着物の組成および融点変化

ドロマイト注入前の高温部付着物は V, Na, Fe, 硫酸塩などの主成分として構成されているが、注入後は Ca, Mg などのドロマイト成分が増加し、表 6 に示すように V, Na などの高温腐食性成分の低下がめいりように認められる。しかし硫酸塩のみは 1.5~3 倍に増加しており、水マグスラリ注入の場合とかなり異なった変化が見られる。さらに詳細に硫酸塩の挙動と分布について調査するため、SO₃/V₂O₅ および全 SO₃/水溶性 SO₃ の重量比を求めると、図 6 に示すような結果が得られた。この結果から明らかなように、ドロマイト中の Ca 成分が高温状態においても燃焼ガス中の SO₂, SO₃ と反応

しやすく、安定な CaSO₄ を形成していることがよくうかがえる。最近ではこの性質を利用して、燃焼排ガスの脱硫を目的としたドロマイトあるいは石灰石の投入が各方面において試みられている⁷⁾。

また表 6 から付着物中の Ca+Mg/V 比を見ると、注入前の 0.01 から 2.0~5.9 へ増加しており、これに伴って融点も 670~700°C のものが、1,000°C 以上の高融点のものに変質し、融点上昇に対して効果のあることが十分認められる。

3.2.3 高温腐食性の低下

水マグスラリの場合と同じように、炉内各部から採取した付着物中にボイラ用鋼管から切出した試験片を埋没し、電気炉中にて腐食試験を実施した。図 7 はこの結果を示したもので、付着物中の Ca+Mg/V 比が増加すると、いずれの温度においても腐食量は急激に低下しており、ドロマイト注入の場合も、融点上昇と相まって付着物の高温腐食性の低下が認められる。

4. 結 論

重専ボイラの高低温腐食対策として、実証に水マグスラリおよびドロマイト粉末を注入した場合の効果につい

図6 ドロマイト注入前後の $\text{SO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ および 全 SO_3 /水溶性 SO_3 比の分布

て述べたが、これらの結果を要約すると次のとおりである。

(1) 水マグスラリー注入を行なうと、融着した、硬質・ち密な高温部付着物が粉状で粗しような性状に変化し、管壁から容易にはく落しやすくなり、また Mg 成分の混入率に比例して融点の昇が認められ、実験室的にも高温腐食性の低下が認められた。

(2) 炉内における Mg と V の挙動は、きわめて対称的であり、前者は主として衝突によって管壁に付着するのに対し、後者は凝縮作用による付着機構が大きいように考えられる。

(3) 高温部における Mg 成分は主として MgO の形で存在し、 $\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 系および $\text{Mg} \cdot \text{SO}_4$ は比較的小ないように考えられる。このようなことから Mg 成分の高温腐食防止作用は、 MgO の混入による腐食性成分の希釈効果に負うところも大きいように考えられるが、この点については、今後検討していく予定である。

(4) 水マグスラリーを注入すると、排ガス中の SO_3 量が低下し、低温腐食に対しても効果のあることが認められた。特に SO_3 量の低下は、主として伝熱面における V, Fe 酸化物の接触作用による SO_3 の生成を抑制していることがうかがえるとともに、未燃炭素分を大幅に減少するなど排煙公害に対する効果も認められた。

図7 ドロマイト添加量と腐食の関係

(5) ドロマイト注入を行なうと、水マグスラリーの場合と同様、炉内付着物の外観性状、組成、融点などがいずれも腐食性の低下を示すように変化する。またドロマイト中の Ca 成分は高温状態において燃焼ガス中の S 酸化物との反応性が強く、注入方法や注入量を改善し、集じん装置などの設備面を充実すれば防食とともに、排ガス脱硫法としても有望であることがうかがえる。

最後に本実証試験を行なうにあたり、終始有益な御意見と御協力をいただいた中部電力(株)の関係各位に深く感謝する。

(昭和45年1月14日受理)

文 献

- 1) 稲生：火力発電，16，No.7，45 (1965)
- 2) 中沢，原田，溝川：三菱重工技報，3，No.3，9 (1966)
- 3) 原田，榎野：学振耐熱金属材料委員会研究報告，10，No.2，305～322 (1969)
- 4) 橋口，荒牧，菊池：三菱重工技報，3，No.2，36 (1966)
- 5) D. A. Skinner：Ind. Eng. Chem., 44，1159～1165 (1952)
- 6) G. K. Borekov：J. Phys. Chem., U. S. S. R., 14，1337～1346 (1940)
- 7) 石原：火力発電，20，No.1，2～6 (1969)