溶存水素分析計——ボイラ腐食研究用計器*¹——C. Jacklin*² and D. G. Wiltsey*²

概 要

ボイラでは数種の形式で水側の腐食が起こり得る。多くの場合、管が破損する以前では蒸気中に水素が増加してくることがこの腐食の唯一の証拠となる。この水素の連続記録は溶存水素分析計で行なうことができ、この計器は水素の高い熱伝導率を利用して蒸気中で 0.2ppb 以下までも検出する。鉄の腐食速度は蒸気中の水素の量から計算することができ、また水素放出のパターンからしばしば腐食の形式を知ることができる。十分に計画された試験プログラムには腐食以外の水素の発生源に対する試験も含まれている。

ボイラの予期しない洩れはしばしば水側の腐食による管の破損の結果による。もしこの腐食が早期に発見できれば、処理法や運転操作を変更して金属の腐食を減じることができよう。多くのボイラは検査と検査の間に 1 年間も運転してしまうので、間接的な腐食の監視法が用いられなければならない。

新しいボイラでは、伝熱管の金属は熱水との一連の反応によりマグネタイトの薄い固着層を生じる。当量の水素が下記のように生成する：

マグネタイト皮膜が厚くなるにつれ、水を遮断して金属がさらに腐食することを防ぐ。この皮膜が壊れたり剥れたりすると、露出した管の金属はボイラ水と再び反応してこの皮膜を補修する。良好なボイラ水の処理とはこの保護皮膜を維持するものでなくてはならない。しかし、条件によりマグネタイト皮膜を弱くしたり、あるいは破壊したりして、ボイラ管金属の全面腐食または局部腐食を生じる。

水側腐食の原因

運転開始、停止の間の温度変化や蒸気発生速度の急激な変化により熱的応力が生じる。過熱事故も腐食も起こ

させる激しい熱応力はボイラ水の一部循環、スケールや沈着物の生成、不適当なバーナ調節による熱点等から発生する。

給水中の溶存酸素はマグネタイトと反応して非防食性のヘマタイトにする。

水処理をしない結果として、あるいは酸性不純物または加水分解して酸性成分が生じるようなものの共存の結果としてボイラ水中で低い pH になる。

高濃度の水酸化ナトリウムやキレート剤等はマグネタイト皮膜を溶解する。

マグネタイトになった管金属の量に比例して水素が発生するので、水素はボイラ中での全面腐食速度の定量的な尺度となる。しかし管の破損を生じるに十分な局部腐食はしばしば全内面の通常の全面腐食により反応する量に比してほんのわずかの量に過ぎないということを理解して、実地における水素の測定から得たデータが用いられなくてはならない。その結果、水素のデータを眺めた時に、水素の増加量が警告的には見えないほど少量ということがあり得る。また、種々の形式のボイラ腐食は異なった水素放出パターンを与える。しかし、これらのパターンを図的に記録しておく、腐食の形式と原因をしばしば判別することができる。

通常腐食部分で発生した水素は蒸気と混合してボイラから出てくる。ある場合には、水素原子は管金属内を拡散し、粒界の炭化物と結合し、様々のパターンの不連続割れを生じる。この機構は水素脆性として知られている。もし腐食が激しいと弱くなった管壁は鋭い端を持った破断をしてしまうであろう。

研 究

ボイラ沈着物および腐食の研究が高圧、高伝熱速度さらに高純度給水と進むにつれ、テストセクションを評価のため取りはずしてから結果を見るというよりも、試験期間中に結果を監視するため新しい器具が必要となった。Nalco Chemical 社の研究所では高伝熱速度を得るために電子式の誘導加熱が用いられた¹⁾。管壁に埋め込まれた熱電対は沈着物が生成するにつれ増加する温度のパターンを追跡するために使用された。1954年に Cambridge*³ 溶存水素分析計が研究用ボイラ装置に加えられ、蒸気中の水素を監視し管金属の腐食の進展を追跡し

*¹ 訳者：中内博二（東京工業試験所第3部）

*² Nalco Chemical Co., Chicago, Ill.

（原文）Dissolved Hydrogen Analyzer—A Tool for Boiler Corrosion Studies. Mater. Prot. Perform., 10, No. 5, 39~44 (1971).

*³ Cambridge インスツルメント株式会社 (Ossining, N. Y.) の商品名。

ルカリで中和されるまでマグネタイト皮膜と管材を腐食し溶解する。生成した塩化第二鉄はまた加水分解して水酸化第二鉄と塩酸になりうる。これを繰り返して循環する。この形式の腐食は粗な沈着物があるとき特に危険である。この腐食は不都合なサイクルで進行し、酸が終局的に中和されるまで沈着物の下で激しい孔食を生じる。

別の腐食原因に運転ボイラ中での永久硬度塩による熱的に生じる反応がある。たとえば、適切な処理がされなくてマグネシウム塩があると

なる反応により、ボイラ水の pH が 4.0~4.5 の範囲に低下する。この反応やカルシウム塩での同様の反応は大きな腐食を生じ得る。

硬度塩がリン酸塩や水酸イオンをなくさせるコンデンサーの漏洩もまた酸腐食を生じ得る。これらの場合には塩酸と硫酸が生成し得る。腐食電池で生成した第二鉄イオンにより水酸イオンの濃度が低下している沈着物の下に塩化物イオンが侵入してくるときには塩酸がまた生成し得る。

アルカリ腐食

pH の高域側においては、高濃度のアルカリが保護酸化皮膜を溶解し FeOONa を形成する。この結果ボイラ水は非保護面と反応する。 FeOONa は鉄の酸化物と水酸化ナトリウムに加水分解することができるので、この機構もまた不都合なサイクルを起こす。アルカリ腐食は通常ある形式の濃縮機構が働いて伝熱面上に高濃度のボイラ水中の固形物を生じるときに起こる。

キレート腐食

ボイラでキレート腐食となる条件はよく調べられている⁶⁻⁸⁾。過剰量のキレート剤が伝熱面上に存在すると、保護酸化物層をゆっくり溶解し、ボイラ水を裸の鉄と反応させ、マグネタイトと水素を生成する。過剰濃度のキレート剤は過処理の結果またはボイラ中での化合物の濃縮機構の結果生じるかも知れない。キレート剤の入れ過ぎは高流速や高乱流の場所で特性的な波状のパターンを示す全面腐食を生じる。化合物濃縮による腐食は通常浅い重なり合った孔食の形で局部腐食となる。

蒸気中水素の他の発生源

ボイラ管材の腐食が蒸気中の水素の最大発生源であるが、他の数種の原因も考えねばならない。

有機物の分解

水素は有機物の分解により発生し得る。水素分析計を使った実験室ボイラの研究では、水素を含むほとんどの有機物分子が高圧ボイラ条件下では少量の水素を放出することが示される。分子により放出する水素量が異なる。分解速度は 1,000 から 2,500 psi の範囲でより大となる。

ボイラ中で見いだされる水素生成有機物には (1) 有機スラッジ除去剤：タンニン、リグニン、デンプン、(2) 合成高分子化合物、(3) キレート剤、(4) 縮合アミン腐食抑制剤、(5) ヒドラジンおよび (6) 生給水中に存在する有機物がある。有機物の分解により放出される水素の量は、一般に 1ppb またはそれ以下であるが、異常なときには 1ppb レベルを超えることもある。

ブランク濃度

ボイラでは通常蒸気中に水素がある少量の一定のレベルで存在する。これは酸化物層をゆっくり拡散してボイラ水と反応する鉄原子によるものと考えられる。通常のブランク濃度は 0.5 から 2.0ppb である。

鉄腐食量の計算

基本的な鉄-水系の腐食反応は下記のとおりである：

350°F (177°C) 以上では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の段階はほとんど無視され、鉄と水または蒸気との直接反応が支配的となる。

上記の式から 168lb の鉄がマグネタイトになると 8lb の水素が発生する。1lb の水素は 21lb の鉄の減量と当量である。lb/day での鉄の腐食速度は次式により計算される：

$$\text{Fe} = \frac{\text{H}_2 \times 21 \times \text{S}}{10^9}$$

ここに

Fe = 鉄の腐食量 (lb/day)

H_2 = 蒸気中の水素の平均 ppb

S = 1 日当りの蒸気のポンド数

もし水素の一部が腐食以外の原因で生じているなら、この量は腐食量の計算をする前に全水素量から減じておかねばならない。たとえば、1 日当り 6,000,000 lb の蒸気 (250,000 lb/hr) を発生している 650 psi のボイラが蒸気中水素の平均ブランク濃度として 1ppb を示した。蒸気発生速度を 7,200,000 lb/day (300,000 lb/hr) に増加したとき蒸気中の平均水素量は 6ppb に増加した。

$$\text{Fe} = \frac{(6-1) \times 21 \times 7.2 \times 10^6}{10^9} = 0.756 \text{ lb/day}$$

もしボイラが年間 350 日稼動すれば、鉄の腐食量は 256 lb/yr となる。

この方法はボイラでの平均腐食速度の比較的正確な尺度を与えるが、金属の腐食がボイラ全体にわたって均一なものか、小面積に集中しているか否かはわからない。試料採取位置を適当に選び、注意深く計画された試験プログラムの採用により、腐食の性質に対するこれ以上の情報を得ることができる。

設置と運転

水素分析計の恒久的な設置に対する位置の選定はその有用性にかなり影響する。計器は点検したり測定したりするのに容易な清浄で安全な場所に設置しなくてはならない。

蒸気採取管の長さは厳密さを要しないので、分析計はしばしば数台のボイラからの採取管を受入れられるように設置することができる。ある場合には、支持棒に乗せ半可搬形として使うこともできる。記録計と分析計が互に目の届く所にある方が零調節はし易いが、もし必要なら記録計を分析計から数百ft離して設置することができる。

水素は通常蒸気中に均一に分散するが、配管の全断面から比例的に水素を集めるように設計された試料収集ノズルを使うことがよい方法で、そのようにすると装置はキャリオーバーの研究用としても使うことができる。試料採取管を分歧管に接続することにより、分析計の読みは個々の測定個所のものや複合した試料について求められる。水素の逃散を防ぐためには試料蒸気はステンレス鋼またはインコネル*4冷却管で加圧下において凝縮させねばならない。試料採取管とバルブはステンレス鋼製でなくてはならない。分析計およびオーバーフローのために大体 1 lb/min の凝縮水が必要である。

分析計の定温試料クーラーが最終温度を約 100°F (38°C) に調節する。コンデンサーを通して蒸気と冷却水を並流で流して試料を分析計に 125~150°F (52~66°C) で持ってくるのが望ましい。向流冷却にすると温度が低くなり過ぎまた一定性がなくなる。分析計を接続し一定温度 (通常 100±3°F) で運転してから、流入試料に内蔵電解ユニットを用いて一定量の水素を加えて較正することができる。

試験プログラム

試験プログラムの第1段階として、全面腐食か局部腐食かを決定するため測定個所を検討せねばならない。通常最も高い読みを示した測定個所が腐食に影響する変数の効果を調べるために用いられる。腐食に影響を及ぼしその結果生じる水素の発生速度に影響する全変数は記録されねばならない。

ボイラ水の化学は研究さるべき最も重要な変数であろう。濃縮された水酸化物のアルカリ度は通常では濃度と全溶解物質に対する水酸化物の比との関数である。キレート剤の濃度もまた過剰量は腐食に作用するので重要である。

ボイラ蒸気発生速度は十分な検討を必要とする。高負荷ならびに低負荷のいずれにおいても定常または不安定

な発生速度は重要な情報を示している。

燃料および点火パターンもまた検討さるべきである。不適当に調整されたバーナや不均一な点火パターンは局部過熱を生じ腐食を大にする。

ボイラ運転条件 (負荷変動速度、除煤スケジュール、ブローダウンスケジュール等) はしばしば腐食に影響する。

試験プログラムを正常に進めて行く中に水素発生パターンが明らかとなるであろう。特定のボイラ状態または変化に対するこれらパターンの相関性は結果の解釈を改善するであろう。研究が進むにつれかかる関々係をさらに詳細に検討するため試験プログラムを変更することがしばしば要望される。

結果の解釈

水素放出のデータが集積した後に正当な結論に到達するよう相関づけられかつ解釈されねばならない。制御された実験室試験や異なったプラントで水素分析計を使って得られた経験は全く有益なものとなる。

実地における応用

公益発電所や工業用発電所において水素分析計が使用され、信頼のおける有益な情報を供給している。

予熱器装置の腐食の現場研究で Grabowski, Ongman および Willsey⁹⁾ は酸素および水素分析計の両者を使い給水系でのガスの連続記録を得ている。彼らは溶存水素のレベルが鉄と水との反応の相対的な程度を評価するに有効であることを見いだした。

Smith は高圧ボイラに対する固形物の除去処理の適用に関して報告した¹⁰⁾。この方法が適用されるプラントでは水素分析計が標準装置であった。飽和蒸気中の水素の制御限界は給水中の水素レベルの 2.5 ppb 増しに決められた。伝熱管の事故原因に関する付加的な知識を得るため、彼は外部加熱による取りはずしのできるボイラ管のテストセクションを持ったテストループを2組作った。テストセクションに入るボイラ水とここから出る蒸気とを水素分析計で監視した。

Terry と Broach は Cambridge 社製水素分析計を使い、1,450 psi ボイラの過熱器と予熱器とにおけるモルホリンの分解を研究した¹¹⁾。彼らの研究結果では、1,450 psi の飽和蒸気中でモルホリンは水素を発生して分解することはないが、1,000°F (538°C) の過熱器および予熱器ではかなりの量の水素を発生して分解することがわかった。給水中のモルホリンの量に応じ4~8%が分解した。分解は過熱器ならびに予熱器でほぼ等しい割合で生じた。

事例

Nalco の水素分析計が発電所ボイラの腐食研究に可搬形計器として用いられている。

*4 International Nickel Co. Inc., Huntington Alloy Products Div., Huntington, W. Va. の商品名。

図2 汚染給水による 250 psi ボイラからの蒸気中の溶解水素

プラント A

ある製造工場 で明らかな理由もなく 3 基の 250 psi ボイラで激しい腐食と伝熱管の破損を経験した。これらの個々のボイラについて飽和蒸気に水素分析計を接続すると 300~400ppb のピークを持つ不規則なパターンが得られた。水素濃度の一般的傾向は減少方向であったが、不規則なパターンは通常の腐食変数—ボイラ負荷や給水の化学—とは相関づけられなかった。プラントを注意深く調べ水素放出パターンを十分研究した後、蒸気で加熱した脱脂槽での洩れを通してパークロルエチレンが凝縮水系と給水系に入っていたことが発見された。ボイラ中の溶媒の加水分解は塩酸を放出して激しい腐食を生じ管に孔を開けた。ボイラの修理後給水系のポケットにある種の重い溶媒が残りゆっくり給水中に侵入し、再び腐食を生じ水素放出の不規則なパターンが水素分析計により示された。

プラント B

管の事故が 2 件、製紙工場でのガス燃料ならびに樹皮燃料のボイラで生じた。金属学的試験の結果、事故は化合物の濃縮による腐食に原因することが示された。1, 250 psi ボイラがわずか 475 psi で運転されていたので循環濃縮が疑われた。水素分析計が蒸気中の水素の監視に用いられ、一方異なったボイラ水処理と運転条件が研究された。

循環濃縮や腐食のはっきりした兆候は認められなかったが、このボイラは 100,000 から 300,000 lb/hr の一定の往復負荷変動すなわち水酸化物のアルカリ度で 30 から 430 ppm の一定変動条件で運転されていた。しかしこの 2 運転条件では一時的な循環濃縮とある場所で予想される蒸気被覆とは生じなかった。下の通水管からほんの短時間ブローダウンすると水素は定常の 1.0 ppb のブランク濃度の読みを超えて 1.5 ppb まで増加した。より長いブローダウンでは 2.0 ppb の増加を来した。この結果

図3 短時間蒸気被覆条件下における水素発生

図4 バーナ火口交換のため 5 分間停止した間のわずかな腐食を示す 135 psi ボイラからの水素

は使用者がこのボイラの下に通水管をブローダウンしないで負荷状態にしておくという注意の重要性をもの語る。注意すべき第 2 の条件は 10~20% の急激な負荷の低下は水素レベルで 0.2 から 0.5 ppb の増加をもたらすことである。図 3 は短時間の蒸気被覆条件にあるときの典型的な水素発生パターンを図示している。

この情報の結果、化学処理プログラムと運転方法が修正され、ボイラは以後問題なく運転されている。

プラント C

別の製紙工場の人が古い廃熱利用ボイラでの腐食について関心を示し、蒸気を監視するための水素分析計を取り付けた。分析計を動作させてみると水素レベルは通常の場合より高かった。系統的な試験プログラムを適用し運転操作の適正化を計ったところ、水素は正常なブランク濃度のレベルに低下した。

プラント D

図 4 は 135 psi ボイラがオイルバーナの火口の交換のため 5 分間停止したときに少量の腐食が生じたことを示している。短期間の停止の間の熱的变化はマグネタイトの保護皮膜に小さな割れを生じるに十分なものであった。ボイラが運転に戻ると変化は速かに回復した。

図5 局部腐食のあるボイラからの蒸気中の水素の記録

プラント E

ある化学工場で 600 psi のガス加熱 ボイラで数回伝熱管事故を起こした。ボイラからの蒸気を水素分析計で監視すると、5~15 ppb の水素レベルで激しい腐食のあることがわかった。ボイラの両端部での蒸気中の水素濃度は中央部での濃度の 2 倍あり、局部的な化合物の濃縮による腐食を示し、蒸気発生速度を変えてもあまり影響されなかった。図 5 はこれらのボイラからの蒸気中の水素の典型的な記録である。鋭いピークは試料採取ノズル付近のポケットに水素が集まっていることを示している。この情報の結果、給水の処理とボイラの運転条件を変更して腐食は許容できるレベルまで減少した。

総 括

水素の分析は腐食の発生とボイラ系の水処理の適合性を評価するに有効な手段である。これはボイラの腐食を測定する簡単で間接的な方法である。水素分析計は研究室での研究に十分なほど高感度であり、プラントボイラ

の連続監視に耐えるほど頑丈である。

かなり速い応答特性を示すので分析計はボイラ系での腐食に関する操作条件、化学処理や汚染の効果を追跡するのに特に有用である。

数例の事例によりボイラの腐食原因を確認する診断計器としての水素分析計の有効性を説明した。

引 用 文 献

1. C. Jacklin, Experimental Studies of Boiler Tube Metal Temperatures: Effect of Heat Transfer Rate and Deposit Thickness. ASME Paper No. 52-A-30.
2. P. Goldstein and C. I. Burton, A Research Study on Internal Corrosion of High Pressure Boilers—Final Report, *Jour. of Eng. for Power Trans.*, ASME 91 Series A, 75-101 (1969) April.
3. N. L. Dickinson, D. N. Felgar, and E. A. Pirsh, An Experimental Investigation of Hydrazine-Oxygen Reaction Rates in Boiler Feedwater. *American Power Conference Proceedings*, 19, 692-702 (1957).
4. N. L. Dickinson, W. A. Keilbaugh, and F. J. Pocock, Some Physico-Chemical Phenomena in Supercritical Water. ASME Paper No. 58-A-267, abstracted in *Mech. Eng.*, 81, 105 (1959) February.
5. Standard Methods of Test for Dissolved and Gaseous Hydrogen in Industrial Water. ASTM Designation: D-1588-60, ASTM Standard, Part 23, 374-9 (1967) October.
6. J. C. Edwards and W. R. Merriman, Use of Chelating Agents for Continuous Internal Treatment of High Pressure Boilers, *Proc. Intl. Water Conf.*, Eng. Soc. of W. Pa., 24, 35-53 (1963).
7. J. K. Rice, The Use of Chelating Agents in Industrial Boilers, *Proc. Amer. Power Conf.*, 26, 814-824 (1964).
8. C. Jacklin, Chelating Agents for Boiler Treatment—Research and Actual Use, *Proc. Amer. Power Conf.*, 27, 807-816 (1965).
9. H. A. Grabowski, H. D. Ongman, and W. B. Wilsey, Field Studies of Preboiler Corrosion in Higher Pressure Steam Plants, *Combustion*, 27, 46-51 (1956) May.
10. R. I. Smith, Zero Solids Treatment of High Pressure Boilers, *Proc. Amer. Power Conf.*, 22, 861-9 (1960).
11. S. L. Terry and T. M. Broach, Morpholine Decomposition, *Southern Power and Industry*, 36-39 (1961) October.