模型炉による油燃烧ボイラ の外部よごれに関する研究 —付着たい積物の構造の温度依存性—

石谷清幹**・西川栄一***・山内庄司****

概 要

油燃烧ボイラの外部よごれの誘因となる主要な汚染元素は、よく知られているようにNa, S, Vなどであるが、これらの汚染元素がどんな過程で、またどんな化合物の形をとって伝熱面に付着してくるかといった機構についてはまだ明確でない。すなわち、これら付着してくる物質および伝熱面上で形成される反応生成物で構成される付着たい積物についても、その性状や構造の形成過程を追求した詳しい研究は少ない。本論文はこれらの点を明らかにするため、伝熱面温度を自由にコントロールできる模型炉を用いて、外部よごれの詳細な実験を行なった。まず、汚染物質を単味およびいろいろの組合せで模型炉に注入し、Na, S, Vがそれぞれ付着してくる際の化合物の形を調べた。ついで、Na, S, Vを同時に注入し、伝熱面温度を75~680℃に変化させた実験をし、付着たい積物の構造や、付着してくる物質の付着後の反応によって形成される物質について調べ、かつ、それらが伝熱面温度によってどのように変化するかも調べた。これらの実験により、ボイラで使用される全温度範囲にわたって、付着してくる物質の形態、よごれの構造などが明らかとなり、外部よごれの基本的な温度依存性をは握ることができた。すなわち、外部よごれは伝熱面温度によって低、中、高の三つの領域にわけられる。低温域は燃焼ガスから付着してくる物質が硫酸のみであること、中温域は付着してくる物質が硫酸ナトリウムと五酸化バナジウム、およびそれらに吸収される硫酸であり、伝熱面上ではピロ硫酸ナトリウムなどが形成されること、高温域は硫酸ナトリウムと五酸化バナジウムがガスから付着し、これらが伝熱面上でナトリウムバナジルバナデート、とくに $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{V}_2\text{O}_5$ を形成すること、によって特徴づけられる。また、外部よごれの量と伝熱面温度との関係については、よごれの量は低温域をすぎるといったん激減し、温度が250℃あたりを越えるとまた高温域にいたるまで次第に増大するが、さらに高温になって五酸化バナジウム、硫酸ナトリウムの露点に近づくとき再び減少することがわかった。

Study on Gas-side Fouling of Oil-fired Boilers by Means of
Controlled Temperature Tubes in a Test Furnace

By Seikan Ishigai
Eiichi Nishikawa
Shoji Yamauchi

Abstract

Chemical analysis indicates that Na, V, and S are principal elements of gas-side deposits of oil-fired boilers. There has, however, been no generally accepted view as to the molecular composition of substances which initially precipitate on the outermost surface of the deposit on the tube. After reaching the outermost surface, the substance or the substances react chemically with already existing deposits and/or with the tube metal.

This experimental study was carried out by forming fouling compounds on test tubes with predetermined surface temperatures ranging from 75 to 680 °C. The test tubes were arranged in a duct which accept combustion gas from a test furnace burning city gas. Na, V and S were selected as the fouling elements. The gas temperature at the test tube was from 750 to 960 °C. Each fouling material containing Na, V or S separately was supplied to the furnace and the formed deposits were investigated. Then fouling materials containing any two of Na, V and S were supplied to the furnace, and finally all three fouling elements, i.e., Na, V and S were supplied to the furnace.

* 原稿受付 昭和49年2月25日

昭和46年秋季学術講演(昭和46年10月15日)

** 正会員 大阪工科大学(吹田市山田上)

*** 正会員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江町5-1-1)

**** 高松高専(高松市屋島西町)

It was found that the gas-side fouling can be classified into low, intermediate and high temperature fouling. In the low temperature fouling, only sulphur trioxide precipitates at the outermost surface. In the intermediate temperature fouling, sodium sulphate and vanadium pentoxide precipitate from the gas, and these two compounds absorb sulphur trioxide from the gas after deposition to form sodium pyrosulphate on the tube surface. High temperature fouling is characterized by the fact that the precipitating materials are sodium sulphate and vanadium pentoxide and that sodium vanadyl vanadates are formed on the tube surface.

The quantity of fouling deposits is dependent also on the gas temperature because the gas-film directly in contact with the outermost deposit surface is affected by the bulk gas temperature. When the tube metal temperature is raised gradually, the deposits quantity sharply decreases when the low temperature fouling is over. When the metal temperature goes above 250 °C, the quantity gradually increases, reaches a maximum and decreases because the gas-film temperature goes beyond the dew points of vanadium pentoxide and sodium sulphate vapours.

1. 結 言

1.1 目的 前報¹⁾で油燃焼ボイラの高温よごれの付着機構について検討し、低温域と同様の蒸気拡散が支配的であることを明らかにした。しかし、ナトリウム、硫黄、バナジウムなどの汚染元素が燃焼ガス中でどんな分子式の物質として存在するかについてはまだ明確でない。また、燃焼ガス中の物質がいったん蒸気拡散により付着すると、これらは互いに、あるいは、管材と反応し、伝熱面上で別の物質に変化する場合もある。本報は外部よごれを構成する主要な3元素、Na, S, Vに注目し、前報¹⁾と同様の模型炉を用いた実験により、燃焼ガスからどんな物質として付着し、付着後にどんな変化をするかを調べる。なお、温度範囲は高温よごれに限定しない。

1.2 従来の研究 外部よごれに関する研究報告は、ASME²⁾, Pollmann³⁾, Reid⁴⁾に整理されているもの、Johnson⁵⁾, Engell⁶⁾が編した論文集なども含めて多数にのぼる。これらの研究により高温付着たい積物は硫酸ナトリウム Na_2SO_4 とナトリウムバナジルバナデートの一種である $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ あるいは $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ (以後それぞれ NV-I, NV-II と略称する) が主成分であることが明らかにされている。またふん囲気温度や付着たい積物の層別による物質の変化に一応立ち入った ASME²⁾, Pollmann³⁾, Clark⁷⁾, Brown⁸⁾, Jacklin⁹⁾ により、高温伝熱面ほど V 成分が多いこと、外層に Na, S 成分が多いことが明らかになっている。

しかし、一歩進んでかかる傾向の原因を分析した研究はすくなく、異論も存在する。 Na_2SO_4 にしても、 Na_2O で付着して伝熱面上で Na_2SO_4 に変化するとみる説¹⁰⁾や Na_2SO_4 で付着するとみる説¹¹⁾(もっとも、この報告の実験だけでは検討が不足で、 Na_2SO_4 の付着を確認したとはいえない)があり、また、Corey^{12, 13)}は前者の立場にたって確認実験をしながら、後者の可能性を捨てていない。V に関しても V_2O_5 で付着することは確認されているが¹⁴⁾、一般の Na と V の化合物(たとえば、 NaVO_3)の付着の可能性は否定されていない^{15, 16)}。

一方、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ ^{17, 22)}, $\text{NaVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ ^{18, 19, 20)}, $\text{NaOH}-\text{V}_2\text{O}_5$ ²¹⁾, $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ ²²⁾, $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{V}_2\text{O}_5$ ^{3, 20, 23, 24, 25)}, $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ ²⁴⁾などの混合物で人工アッシュをつくり、その挙動を調べて高温付着たい積物の腐食性を

判定したりする研究が、古くから沢山行なわれている。これらの研究により、これら人工アッシュの挙動は高温付着たい積物の性質とよく似ており、特に反応生成物として NV-I や NV-II ができ、取分け前者が生じるとき、最も腐食性が強いことなどが明らかになっている。もちろん、人工アッシュで高温よごれの性質を調査し得るという根拠は、さきにみたように、なにが付着してくるかがはっきりしていない以上、明確なものではないが、上記人工アッシュは反応系に硫黄を含む含まないにかかわらず、最も問題となる NV-I が生じる事実がある。これは硫黄が反応系で重要な役割を果たしていないことを暗示する。しかし、一方で高温付着たい積物中には硫黄が多量に含まれている事実がある。この矛盾の解明には付着してくる物質がなにで、それが付着後どう変化するかを明らかにする必要がある。

模型炉で Na, S, V を単独あるいは任意の組合せで含む燃料を使って行なった実験としては、Hedley^{11, 14)}のものがあるが、この研究の目的は付着してくる物質の解明にはおかれていない。また、実証調査でも燃料中のアッシュの成分の差に注目した調査があるが^{26, 27)}、これらは腐食性の調査に重点がおかれており、いずれも残念なことに付着してくる物質の調査に関しては不備である。

なお、中間温度域の研究はとくに少ない。この領域がよごれも少なく、腐食も大して問題にならないという事実を反映しているのであろうが、外部よごれを系統的にとらえるという意味で、本研究では、この領域も除外しないこととする。

2. 実験装置と方法

前報¹⁾と同様の模型炉に設置した供試伝熱面上の付着たい積物の外観と層構造を観測し、採取付着たい積物の X 線回折による定性分析と化学定量分析を行なった。実験は、Na, S, V を単独あるいは組合せて注入し、伝熱面温度を 500°C 前後に保った実験 I と、Na, S, V をすべて注入し、伝熱面温度を変化させた実験 II とよりなり、表 1, 2 の通りである。供試伝熱管群は模型炉煙道の 2 か所に置かれた。表で上流側伝熱面、下流側伝熱面とあるのはそれをさす。汚染物質の注入は Na は NaOH, V は V_2O_5 , S は灯油実験では CS_2 , 都市ガス実験では H_2SO_4 の形で行なった。表の注入量はそれぞれ注入薬品中の Na, S, V

表1 実験条件(実験Ⅰ)

実験番号	燃 料	汚染物質注入量 (wt%)			空気比	実験時間 (h)	上流側 (°C)		下流側 (°C)	
		V	Na	S			ガス温度	管壁温度	ガス温度	管壁温度
I-1	灯 油	0	0	3.0	1.8	72	880	550~560	780	660~700
I-2	"	0	0.042	3.0	1.8	76	960	545~560	850	680
I-3	"	0	0.047	0	1.7	71	950	545~560	840	700
I-4	"	0.049	0.049	0	1.8	96	920	545~560	810	680
I-5	"	0.051	0.051	3.0	1.7	101	940	545~555	840	—
I-6	都市ガス	0	0.035	0	2.4	5	902	460	787	420
I-7	"	0.079	0.035	0	2.7	5	882	410	772	385
I-8	"	0	0.188	0.252	2.8	1	900	490	755	455
I-9	"	0.019	0	0.118	2.6	10	942	510	809	420

注1. 灯油には0.04 wt%程度のSが含まれている。都市ガス中のS分は0.004 wt%程度で灯油より1桁少ない。

注2. 実験I-1~5の燃焼ガス温度, 下流側管壁温度は±30°C, 上流側管壁温度は±10°C 実験中に変動した。

表2 実験条件(実験Ⅱ)

実験番号	燃 料	汚染物質注入量 (wt%)			空気比	実験時間 (h)	上流側 (°C)		下流側 (°C)	
		V	Na	S			ガス温度	管壁温度	ガス温度	管壁温度
II-1	灯 油	0.03	0.03	3.0	1.6	32	—	—	650	75
II-2	"	0.05	0.03	3.0	1.4	50	—	—	550	120
II-3	"	0.05	0.03	3.0	1.2	42	800	450~530	560	150
II-4	"	0.05	0.06	3.0	1.3	23	850	550~560	610	180
II-5	"	0.05	0.03	3.0	2.1	53	—	410~450	450	230
II-6	"	0.05	0.05	3.0	1.9	100	800	470~490	600	260~290
II-7	"	0.05	0.05	3.0	1.9	100	800	430~460	650	240~280
II-8	"	0.05	0.05	3.0	1.8	100	750	370~410	600	250~270
II-9	"	0.05	0.05	3.0	2.2	100	700	350, 680	600	250~260

注 燃焼ガス温度, 上流側管壁温度は±(20~50)°C, 下流側管壁温度は±(10~30)°C 実験中に変動した。

のみの量を対燃料重量比で示したものである。実際の燃料重油中のNa, Vは10~100 ppmのオーダー, Sは3%のオーダーであるが, 実験時間を短縮するためNa, Vの濃度は実験では1けた程度高くした。

供試伝熱管は, 材料はSUS27TBまたはSTPG38, 外径は27.2および34mmのものを使用した。燃焼ガス流速は最小断面積部分で9~18m/s, Re数にして2,000~5,300の範囲であった。なお, X線回折分析の同定資料はASTM資料のほかに, Pollmann^{3,28)}, Tsyikova²¹⁾, Lukács²⁹⁾などを参考にした。

3. 高温域で付着してくる物質*

3.1 定性的検討 実験Ⅰの結果をまとめると表3のようであった。同表右欄の化合物はX線回折分析によって調べたもので, 例を図1に示す。表の結果を以下に検討する。

<硫黄の付着形態>

実験I-1の結果からSのみが燃焼ガス中に存在する場合, 高温伝熱面へSは付着しない。これはガス中のSの存在形態がSO₂とSO₃であるから当然予測される結

果である。しかし, 実験I-2~4, 5, 8では付着たい積物中にSが見出され, 他の物質Na, Vが共存するときはSは高温伝熱面に付着し得ることがわかる。一方, 実験I-9でVとSのみが存在するときはSは付着しない。したがって, NaがSを伝熱面へ運ぶ役割を果たしていると考えられる。表によれば燃焼ガス中に十分なSが存在する場合, Sの付着たい積物中での存在形態は硫酸ナトリウムNa₂SO₄である。したがって, Sが高温伝熱面に付着する支配的な過程としてはつぎの三つの可能性が考えられる。

- ① 燃焼ガス中で形成されたNa₂SO₄蒸気の凝縮。
- ② Na₂OあるいはNaOH蒸気が凝縮し, これが伝熱面上でS成分を吸収してNa₂SO₄となる。
- ③ Na₂CO₃蒸気が凝縮し, これが伝熱面上でS成分を吸収してNa₂SO₄となる。

NaOHはそれ自体熱的に安定であるが, 硫酸化物や炭酸ガスを含む高温ふん囲気中ではNaOHのまま存在するとは考えにくく, 特に硫黄の存在下で硫酸化合物に変化する³⁰⁾ことを考えると, NaOHの凝縮の可能性はうすいが一応あけておく。

<ナトリウムの付着形態>

表3によればNaは単独, 共存にかかわらず燃焼ガス中に存在しさえすれば, 高温伝熱面に付着する。Naのみを注入した都市ガス実験I-6では付着たい積物は炭酸

* 本報告では, 伝熱面に付着してくる際の汚染物質を付着してくる物質とよび, すでに, 伝熱面上に存在する付着物(これは付着してくる物質と, それらが付着後おたがいにあるいは管材と反応して生じる反応生成物とからなる)を付着たい積物とよんで区別している。

表3 実験Ⅰの付着たい積物の外観と性状

実験番号	燃 料	注入物質	よごれ外観	たい積物の性状
I-1	灯 油	S	付着物なし、 高温による酸化	なし
I-2	"	Na, S	白色結晶、 低温ほど多い	Na_2SO_4
I-3	"	Na	白色結晶、 低温ほど多い	Na_2SO_4 Na_2CO_3
I-4	"	Na, V	外観複雑、 層構造をもつ、 熔融状	Na_2SO_4 NaVO_3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
I-5	"	Na, S, V	外観複雑、 層構造をもつ、 熔融状	Na_2SO_4 NV-I, NV-II $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
I-6	都市ガス	Na	白色結晶	Na_2CO_3
I-7	"	Na, V	白色結晶	Na_2VO_3
I-8	"	Na, S	白色結晶	Na_2SO_4
I-9	"	S, V	黄かっ色の付着 物質	V_2O_5

図1 実験Ⅰ付着たい積物のX線回折スペクトルの例

ナトリウム Na_2CO_3 であるが、灯油実験 I-3 (この場合灯油中に 0.04% 程度 S が含まれている) では Na_2CO_3 と Na_2SO_4 の混合物であり、さらに、硫黄も合わせて注入した場合は灯油 (I-2)、都市ガス (I-8) にかかわらず、付着たい積物はすべて Na_2SO_4 である (図1 参照)。すなわち、S の共存量が増加するにしたがい、付着たい積物は Na_2CO_3 から Na_2SO_4 へ変化し、S が十分に存在するときは Na_2SO_4 となることわかる。

ところで、実験 I-8 では、一部の供試管表面にあらかじめ Na_2CO_3 を塗布しておいて実験したが、この Na_2CO_3 は実験後もそのまま残っており、その上を Na_2SO_4 がおおっていることがわかった。よって、S が共存する場合は Na_2CO_3 の付着の可能性はないと判断される。以上より Na 単独で存在する場合は Na_2CO_3 の付着を考えねばならないが、十分な S が存在する場合 (重油燃焼ボイラではこの条件下にある) は②'の可能性は棄却される。

つぎに、V が共存する場合の結果を検討する。V と Na が共存する場合、都市ガス実験 I-7 では付着たい積物は NaVO_3 、灯油実験 I-4 では NaVO_3 とともに Na_2SO_4 が見出され、複雑な Na-V 系化合物も混てくる。さらに、硫黄を注入した実験 I-5 では NaVO_3 はみられなくなり、付着たい積物は Na_2SO_4 と NV-I, NV-II とからなる。ここでも硫黄の共存量で付着たい積物は一変してくることがわかる。V 注入の実験によりさらにつぎの可能性が考えられる。

- ③ NaVO_3 蒸気の凝縮
- ④ NV-I, NV-II の凝縮
- <バナジウムの付着形態>

V と S が共存するときは (実験 I-9) V_2O_5 で付着するが、Na が共存するときはナトリウムの項でみたように Na との化合物で付着することも考えられる。ここでは、実験方法の制約で V 単独の実験はできなかったが、これは、Hedley ら¹⁴⁾の実験があり、 V_2O_5 で付着することが確認されている。よって V の付着形態の可能性はさきの③、④とつぎの⑤が考えられる。

- ⑤ V_2O_5 の凝縮

以上、油燃焼ボイラの高熱伝面への Na, S, V に関する汚染物質の付着形態について検討してきた。まとめると、つぎの六つの可能性が考えられる。

- ① Na_2SO_4 の凝縮
- ② Na_2O あるいは NaOH の凝縮
- ③ NaVO_3 の凝縮
- ④ NV-I, NV-II の凝縮
- ⑤ V_2O_5 の凝縮
- ⑥ 付着した物質による吸収

①の可能性がない場合、硫黄は②、③、④などで付着した物質によって吸収されるものと考えられ、⑥はこれに相当する。これらの可能性のうちいくつかの組合せで Na, V, S が伝熱面に付着してくると考えられる。これまでの検討により①および⑤の可能性が強いが、他の可能性を

棄却する決定的根拠は、定性的検討のみでは見出し得ない(つぎに述べる定量的検討により棄却されることになる)。

3.2 定量的検討 前報¹⁾で汚染物質の支配的な付着機構は、凝縮をともなう蒸気拡散であることを立証し、付着量を推定する計算式を与えた。その計算式によれば、同一実験、同一伝熱面に対する燃焼ガス中の物質Aと物質Bの付着量の比は次式で与えられる。

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{GA}}{M_{GB}} \cdot \left(\frac{S_{CB}}{S_{CA}} \right)^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 M_G ：燃焼ガス中の注目物質の質量分率

S_C ：注目物質のシュミット数

m ：注目物質の付着量

そえ字A, Bは物質A, Bを表わす。

各物質の S_C は次式で推定する。

$$S_C = 0.145 M^{0.556} \quad (2)$$

ここで、 M ：分子量

以下上式と採取した付着たい積物の定量分析結果により、①～⑥の可能性のどれが支配的であるかを検討する。＜②, ③, ④, ⑥の可能性＞

まず、Naの付着形態について②の可能性から検討する。硫黄が存在せず、NaとVのみが共存する実験I-7の付着たい積物は NaVO_3 であるが、これのNaは②、すなわち、 Na_2O で付着したと仮定しよう。したがって、Vは⑤で付着したと仮定することになる。(1)式によれば Na_2O と V_2O_5 の付着比($m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{V}_2\text{O}_5}$)は0.50、したがって、モル比は1.46となるはずである。 NaVO_3 が伝熱面上で形成されるのであれば、 Na_2O が過剰となり付着たい積物は NaVO_3 と Na_2O の混合物とならねばならない。しかし、図1にみるように実験I-7の付着たい積物はすべて NaVO_3 であり、 Na_2O は見出されない。上の仮定は実験結果と矛盾する。 NaOH と V_2O_5 で付着したとすると、NaとVのモル比は3.4となり矛盾はますます大きく、この仮定もなりたない。よって実験I-7は③、つまり、 NaVO_3 で付着してきたと考えられ、②の可能性は棄却さ

図2 付着たい積物の Na_2O と V_2O_5 成分の重量比とモル比

れる。

つぎに、硫黄が十分に共存する場合を考える。実験I-5, II-6~9の定量分析結果から Na_2O と V_2O_5 の成分比をみると図2のようである。ばらついているが全データの平均をみると0.72, NaとVのモル比は2.1程度である。この場合も②と⑤で付着したと仮定すると、これらの実験では同量のNaとVが注入されているので、 $m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{V}_2\text{O}_5}$ は1.12, モル比は3.3となるはずである。この数値は温度680℃にプロットされている1点を除いて、図2の値と大きく食違う。よってやはり②の可能性は否定される。③の可能性はどうであろうか。 NaVO_3 で付着してくるのであるからモル比は1でなければならないが、実験結果はこれとも大きく矛盾する。したがって、硫黄が十分存在すると③の可能性も否定されることがわかる。さらにNV-I, NV-IIで付着してくる④について検討しよう。この場合、NaとVのモル比は、たとえばNV-Iでは0.167, Na_2O と V_2O_5 の成分比は0.057でなければならない、図2との食違いはさらに大きくなり、よって④の可能性も否定される。

以上よりNa, V, Sが共存する場合、Naの付着形態は②, ③, ④でないことがわかった。残る可能性は①だけである。

つぎに硫黄とバナジウムの付着形態であるが、②, ③, ④が否定された結果⑥も否定され、硫黄は①、バナジウムは⑤の可能性だけが残ることとなった。

＜①, ⑤の可能性＞

残された可能性について検討しよう。硫黄が十分共存する場合注入されたNaはすべて燃焼ガス中で Na_2SO_4 になっていると考えられるから、Naの注入量からガス中の Na_2SO_4 濃度を求めることができ、(1)式から付着比も求められる。実験I-5, II-6~9では $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/m_{\text{V}_2\text{O}_5}$ は1.89

図3 付着たい積物の各成分重量比

となるはずである。実験結果は図3のようで、少し小さいが計算に近い値を示している。ただし、図は定量分析値のうち Na_2O と SO_3 を加えたものが、 Na_2SO_4 成分に相当するとして作成したものである。また、 $m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{V}_2\text{O}_5}$ は0.82となるはずであるが、これの結果は図2にみたとおり0.72程度でありほぼ一致している。NaとSの関係では、両者は Na_2SO_4 で付着してくるのであるから、 Na_2O と SO_3 のモル比は1でなければならない。実験結果は図4の通りで、高温域では1に近くよく一致している。ただし、300~400℃以下の中温域ではモル比が、また、図3-aの Na_2SO_4 と V_2O_5 の重量比も不連続に急増し注目されるが、これについては後で検討する。

可能性を①と⑤であるとする見方は硫黄が存在しない実験の結果とも矛盾しない。実験I-6, 3, 2は一定量のNaが存在する条件下で、硫黄の共存量が順に増加しているが、それに応じて付着してくる物質は表3でみたように Na_2CO_3 から Na_2SO_4 へ変化する。また、実験I-7, 4, 5はNa, Vの一定量の存在下でSの共存量が増加する一連の実験であり、この場合は NaVO_3 から Na_2SO_4 へ変化していき、いずれも硫黄の影響がよく理解される。

以上みたように、①と⑤の可能性は実験結果を定性的にも定量的にもよく説明することができ、Na, V, Sが共存するときの高温伝熱面へ付着してくる物質は、 Na_2SO_4 と V_2O_5 であることが確認された。そして、付着たい積物

中にみられるNV-IとNV-IIは伝熱面上で Na_2SO_4 と V_2O_5 が反応して生じたものといえる。実験Iの結果から、各条件下での汚染物質の付着形態を整理すると表4のようである。

4. 中温域で付着してくる物質

図3-aでみたように付着たい積物中の Na_2SO_4 と V_2O_5 の成分比は管壁温度が300~400℃以下になると、平均1.6であったのが2.3程度に急増する。この増加は、図2の Na_2O と V_2O_5 、および図3-bに示す SO_3 と V_2O_5 の成分比の変化をみれば、もっぱら SO_3 の増加によるものとみなせる。中温域の付着たい積物はこのように SO_3 成分の多いのが特徴である。 SO_3 と Na_2O のモル比をみると、図4のように高温域で1であったのが中温域では2に変化している。外部よごれにおいてかかるモル比のNaとSの化合物として考えられるのは、ピロ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、あるいは硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 である。図5に示す付着たい積物のX線回折分析の例をみると、これらの化合物と思われるピークが存在するが断定できるほど明確ではない。

外部よごれにおける $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ などの挙動については従来の研究が参考になる。Coatsら^{24,31)}は K_2SO_4 、 Na_2SO_4 および Na_2SO_4 と V_2O_5 の混合粉末が SO_3 を含む N_2 ふん囲気中でどのように変化するかを調べ、 Na_2SO_4 - SO_3 系では温度750°F(400℃)以下、 SO_3 濃度2,400ppm以上になると Na_2SO_4 は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ に変わるのを確認している。また、 Na_2SO_4 - V_2O_5 - SO_3 系では混合粉末が SO_3 を吸収すること、その吸収量は V_2O_5 の成分量と温度が低いほど、また、 SO_3 濃度が高いほど多いこと、さらに温度が430℃以下になると Na_2SO_4 は NaHSO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ に変化するとしている。Corey^{12,18)}は K_2SO_4 - SO_3 系を調べ、635°F以下、 SO_3 濃度50ppm以上で $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ に変化するとしている。この値はCoatsらの結果、765°F、150ppmと食違っているが、同じ傾向を確認しているといえる。したがって、Coatsらの Na_2SO_4 に関する結果も、数値の確実性は別として、一定の条件下で Na_2SO_4 が $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ や NaHSO_4 に変化することを示していると考えられる。温度条件は問題ないとして、 SO_3 濃度の条件はここでの実験や実際のボイラ燃焼ガス中では満足されるのだろうか。一般に燃焼ガス中の SO_2 から SO_3 への転化率は1%程度であり、 SO_3 濃度は10~数10ppmのオーダーとされている。この値は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ などに変化するにはあまりにも低すぎる。しかし、 Fe_2O_3 や V_2O_5 などは SO_3 への転化率をあげる触媒効果があり、伝熱面表面と燃焼ガスとの界面では、 SO_3 濃度は非常に高くなっていると指摘する報告は多く、Anderson³²⁾、KrausとReid³³⁾、Wiederson³⁴⁾らが実験的に確認している。

これらによれば中温域の伝熱面表面およびそれと燃焼ガスとの界面は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ や NaHSO_4 が形成される条件下にあると考えられ、付着たい積物は Na_2SO_4 でなくこ

図4 付着たい積物の SO_3 と Na_2O のモル比

表4 高温伝熱面へ付着してくる物質

燃焼ガス中の汚染物質*	付着してくる物質
Na	Na_2CO_3
S	なし
V	V_2O_5
Na, S	Na_2SO_4
S, V	V_2O_5
Na, V	NaVO_3 , Na_2CO_3 または V_2O_5 **
Na, V, S	Na_2SO_4 , V_2O_5

* SはNaがすべて Na_2SO_4 になるだけ十分存在するとする。

** Naが多ければ Na_2CO_3 、Vが多ければ V_2O_5 。

表5 低, 中温域の付着たい積物の定量分析結果の例

採取物番号	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
管壁温度(°C)	75	75	150	230	250	250	270	270	290
外観と採取位置	第1層 緑色	第2層(表面層) 黄土色	表面層	第1層 黄白色	第1層 緑色	第3層(表面層) 黒色粒状	第1~3層 緑茶色	表面層	第1, 2層 薄緑色
成分 (wt %)	酸不溶分	6.75	1.40	3.00	6.00	0.34	2.76	1.32	0.20
	V ₂ O ₅	0.56	0.75	28.6	9.50	26.8	36.0	26.0	34.7
	Na ₂ O	0.52	1.59	16.2	16.9	19.4	22.6	14.9	21.0
	SO ₃	38.6	46.9	43.6	43.1	45.8	32.6	40.5	33.8
	Fe ₂ O ₃	28.6	28.6	0.50	8.80	2.33	5.08	0.44	0.39
	NiO	3.46	3.27	0.09	0.90	0.1	0.1	0.1	0.1
成分 (モル)	水分(C)	26.2	18.11	—	—	(0.51)	(0.92)	(2.65)	(0.19)
	V ₂ O ₅	—	—	0.157	0.052	0.147	0.198	0.143	0.191
	Na ₂ O	—	—	0.261	0.273	0.313	0.365	0.243	0.339
	SO ₃	0.483	0.586	0.545	0.539	0.574	0.408	0.506	0.423
	Fe ₂ O ₃	0.179	0.179	—	0.055	0.015	0.032	—	—

これらの物質からなると判断される*。ただし, Na₂SO₄ で付着し伝熱面上で SO₃ を吸収して Na₂S₂O₇ などに变化するのか, それとも付着する直前に变化してから Na₂S₂O₇ などの形で付着するのか, いずれが支配的かはこの実験結果からは判断できない。しかし, SO₃ 高濃度領域は伝熱面近傍の極めて狭い領域に限られるであろうから, 前者の可能性が強いと思われるので, ここではその立場をとることとする。

以上により中温域で付着してくる物質についても明らかとなった。ここまでの検討で中温域とか高温域とかをはっきり定義しないで用いてきたが, これらを具体的に定義することが可能となった。すなわち,

低温域: SO₃ の露点以下の温度域。通常 150°C 程度以下で, ガスから付着してくる主要物質は SO₃。

中温域: SO₃ の露点から Na₂S₂O₇ が付着たい積物を構成する温度域。はっきり決められないが 150~400°C の範囲で, ガスから付着してくる主要物質は Na₂SO₄ と V₂O₅, およびそれらに吸収される SO₃。

高温域: 付着たい積物の主要構成物が Na₂SO₄ と NV-I, NV-II からなる温度域。ガスから付着してくる主要物質は Na₂SO₄ と V₂O₅。

なお, ずっと高温になり, Na₂SO₄, V₂O₅ の露点を越すと付着してくる物質はない。

* Na₂S₂O₇ などが付着たい積物中に存在すると主張する報告は Reid⁹⁾ など数多い。しかし, 実際の付着物を調べてそれらの存在を確認した報告はない。ここでの結果も同様で図5のようにその可能性は強くても断定できない状態である。ところで Na₂S₂O₇ は極めて吸湿性が強く, 水分をすって一部 NaHSO₄ に変化したりする。付着たい積物の調査は, ボイラや模型炉が常温に冷えるのをまってから行なわざるを得ないし, X線回折分析中もかなりの時間, 大気中にさらざるを得ない。ここでの実験でも中温域の付着たい積物はこれらの作業中ベトベトしてくることがしばしば経験された。したがって, 実際に調べている時点では, 運転時の付着たい積物と異なる複雑な複合塩になっている場合が多いと思われる。付着たい積物を調べて Na₂S₂O₇ などの存在が確認できないのはかかる事情によると考えられる。

図5 低, 中温域付着たい積物のX線回折スペクトルの例

5. 付着たい積物の構造と 伝熱面温度との関係

前章までの検討により各温度域で伝熱面に付着してくる物質が明らかになった。つぎの問題はこれらの物質がもととなって形成される、付着たい積物の構造と性状を明らかにすることである。実験Ⅱは主としてこの目的のために行なわれた。Na, S, V が共存し、かつ、S は Na が Na_2SO_4 になるのに十分な量が存在するという、実際の油燃焼ボイラの条件下で、伝熱面温度によって付着たい積物の構造と性状がどう変化するかを検討する。

5.1 低温域付着たい積物の発達過程観測結果と層構造 実験Ⅱ-1 (管壁温度 $T_W=75^\circ\text{C}$) で供試管表面の外観を実験開始時から観測していると、20~30分で管壁は硫酸が凝縮してぬれてくる。数時間するときれいな緑色の外観に変わり、この状態がかなり続くが、この間緑色の付着たい積物の量が増加してくる。その後、緑色の表面は黄土色に変化し、しだいにそれが広がってくるが、これ以外には外観の顕著な変化はなかった。この管壁温度では付着たい積物は2層からなり、第1層(管壁側から数える)は緑色、第2層(表面層)は黄土色の層であった。定量分析結果の例を表5に示す。外観は異なるが成分はあまり変わらず、付着成分は SO_3 のみで、付着たい積物はこれと管材の鉄成分とからなる。X線回折分析のスペクトルはしかし図5に示すように異なり、第1層の主成分は硫酸第一鉄 FeSO_4 、第2層には硫酸第二鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が混っている。付着してくるものは硫酸だけであるが、付着たい積物がこのように2層にわかれるのは、第1層がある程度発達すると表面の温度が変化し、反応が進んで FeSO_4 が $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ になるからと考えられる。

実験Ⅱ-2, 3の第1, 2層は実験Ⅱ-1と同じであるが、Ⅱ-3ではさらに第3層(表面層)として表5の採取物2-3のような成分の層が観測された。この層は同表右欄の採取物と比較すると、中温域のものと同じであることがわかる。これは $T_W=150^\circ\text{C}$ で低温域にはいっていても、第1, 2層が発達してくると表面温度が上昇し、中温域にはいることを示している。

以上の観測結果から付着たい積物が層状に形成されるのは、付着面の温度がよごれの発達にともなって変化することによることが明らかとなった。実験Ⅱ-1は付着してくるものは変らないが、伝熱面上の反応で形成されるものが変化する例、実験Ⅱ-3は温度条件の変化で付着してくる物質が変化する例とみることができる。層構造に対する温度の影響は Jacklin⁸⁾ も推測しており、また、Pollmann⁹⁾ のボイラの長期間の運転オンオフで層構造が生じるという指摘も同じ考えとみれる。

5.2 中温域の付着たい積物 硫酸の露点から T_W が 250°C 以下では供試管はほとんどよごれず、わずかな付着物しか観測されなかった。したがって、この温度以下では Na_2SO_4 や V_2O_5 の付着は、事実上無視し得るほど

少ないといえる。みるべき程度によごれが発達したのは 250°C 以上であり、それ以上では温度の上昇とともに付着量も増加し、高温域にはいると温度による付着量の変化はみられなくなった。

この温度域の付着たい積物は SO_3 成分の多いことが特徴で、それ以外は高温域とあまり変らない。層構造は第1層が緑色のきれいな結晶層、第2層黄かっ色層で、この二つが主要な付着層であり、第3層(表面層)に黒色の粒状付着たい積物がはん点状に発達し、この付着たい積物は温度が上昇するほど増加するのが観測された。第1, 2層は表5の採取物2-5, 7, 9にみるように、外観は異なるが成分はほとんど変らない。化合物についてはすでに図5でみたようにはっきり断定できない。図5には実際のボイラの付着たい積物のスペクトルも示してあるが、模型炉のものによく似ており、実際のボイラの中温域の付着たい積物もかかる性状のものと思われる。黒色はん点状物質の例は表5の採取物2-6, 10であるが、これらは Na_2SO_4 と NV-I からなり高温域の付着たい積物と同じものである。第1, 2層の形成により表面温度が上昇したためであることは明らかである。

以上三つの層をもつのが中温域の付着たい積物の一般構造である。なお、図2~4で、 T_W の低いところで重量比やモル比が中温域や高温域に等しい点があるが、これらは表面層の付着たい積物に対応する点である。

5.3 高温域の付着たい積物 ($T_W=380^\circ\text{C}$ の結果)

高温域の付着たい積物の定量分析結果を表6に、X線回折分析結果を図6に示す。本実験では $T_W>380^\circ\text{C}$ になると腐食層とみなせる酸化鉄 Fe_2O_3 の層が第1層に出はじめた。これは STPG 38 の供試管に対する結果であり、管材料が変れば温度も相違してくると思われる。 $T_W=380^\circ\text{C}$ の付着たい積物は中温域と高温域の境界の特徴をもつことが観測された。上述の酸化鉄の第1層の上に、中温域の第2層と同じ層がみられたが、これらの層は大変うすく、第3層から上の層が主要な付着たい積物であった。表6には第3層からの分析結果が示されている。
< $T_W=480^\circ\text{C}$ の結果>

表6の採取物2-13~15は $T_W=480^\circ\text{C}$ の付着たい積物の代表例であり、第1層は酸化鉄の層で、付着たい積物は第2層からである。第2層は $T_W=380^\circ\text{C}$ の場合の第3層と、また、中温域の黒色表面層とも同じである。 $T_W=540^\circ\text{C}$ の付着たい積物も同じ傾向にあることがわかる。表6、図7からわかるように、高温域の付着たい積物は内部に V 成分の多い層があり、中間層を経て、V 成分が少なく Na と S で大部分を占める表面層という構造をもつ。図6のスペクトルから V の多い内層は NV-I、表面層は Na_2SO_4 が主要成分であることがわかる。NV-I は V_2O_5 と Na_2SO_4 が反応して生じたもので、

と考えられている。反応後の SO_3 は主流部へ放出され

表6 高温域の付着たい積物の定量分析結果の例

採取物番号	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19
管壁温度(°C)	380	380	380	480	480	480	550	540	540	680
外観と採取位置	第3層 黒色	第4層 黒灰色	第5層(表面層), 熔融状	第2層 黒色	第3層	第4層(表面層), 熔融状	第1層以外の 全熔融状	第2層 黒色	表面層 熔融状	層区分なし 白茶色
成分 (wt%)	酸不溶分	0.40	1.16	0.50	0.10	0.40	0.30	7.94	0.67	52.3
	V ₂ O ₅	59.2	46.4	4.62	47.6	35.9	10.50	13.60	69.5	4.91
	Na ₂ O	20.0	22.2	39.4	22.2	29.2	40.6	13.00	14.22	37.2
	SO ₃	17.90	25.4	53.5	24.4	29.2	46.1	13.90	16.05	12.4
	Fe ₂ O ₃	0.55	0.57	0.49	2.46	7.35	3.99	52.8	0.47	10.8
	NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	0.57
	C	0.39	0.19	1.55	—	1.04	2.15	0.17	—	0.39
成分 (モル)	V ₂ O ₅	0.325	0.255	0.025	0.262	0.197	0.058	0.075	0.382	0.027
	Na ₂ O	0.323	0.358	0.635	0.358	0.471	0.655	0.210	0.230	0.205
	SO ₃	0.224	0.318	0.669	0.305	0.365	0.576	0.174	0.201	0.155
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	0.015	0.046	0.025	0.330	—	0.068

るものと考えられ、図4のSO₃とNa₂Oのモル比が高温域で1より小さくなるものが多いのは、このことを裏づけていると思われる。また、O₂は管材の酸化作用に寄与すると考えられている。

高温域の付着たい積物は T_W が上昇するほど熔融部分が増加し、内層へと熔融領域が進んで、 T_W が500°C以上の実験では第1層の酸化鉄の層を除いたすべての層が、熔融状態になっているのがしばしば観測された。かかる場合は層別区分はみられなかった。この付着たい積物の例が表6の2-16であるが、表にみるように鉄成分が大量に含まれ、高温域の付着たい積物が全面熔融状態になると、腐食作用が非常に激しくなることを示している。なお、腐食成分はすべてFe₂O₃の形でみられるから、高温腐食は低温腐食のように付着物と管材が反応するのではなく、高温付着たい積物により管材の酸化作用が促進されて腐食が進行すると推定される。

< $T_W=680^\circ\text{C}$ の結果>

この温度では一転して付着量は激減した。これは、680°Cという温度はV₂O₅やNa₂SO₄の露点近くになったためと思われる。表2の実験条件でのV₂O₅、Na₂SO₄の濃度から推定すると、露点はそれぞれ700°C程度、850~900°C程度と思われるからである^{2,14,35)}。この飽和温度から判断すると680°C付近ではNa₂SO₄よりもV₂O₅の付着量の減少の方が大きいと推定され、図2で $T_W=680^\circ\text{C}$ の点だけ $m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{V}_2\text{O}_5}$ が他とはずれて大きいのは、このためと考えられる。表6の採取物2-19は、この付着たい積物の分析結果である。表中酸不溶成分が多いが、これはFe₂O₃の一種であることがX線回折分析により判明した(図6)。<付着たい積物の厚さ方向の成分変化>

図7に各成分の厚さ方向の層による変化を示す。図7-aの中温域では、V成分は内部では20%台であり変化せず、表面層で増加する。図7-b, cの高温域にはいると40~50%に増大し、また、中温域と逆に外層ほどV成分が減り、表面層では事実上Na, S成分のみからなる。

図6 高温域付着たい積物のX線回折スペクトルの例

図7 中、高温域付着たい積物の厚さ方向の成分変化

図8 外部よごれの付着量、腐食強さの変化の傾向

つまり、図は高温域では、温度が高くなるほど Na_2SO_4 に比して V_2O_5 の付着量が相対的に減少することを示している。図7-d, eには実際のボイラ過熱器の付着たい積物の分析結果を引用してあるが³⁾、ここでの実験結果とよく似た傾向を示している。

高温域で外層ほど V_2O_5 が減ってくるのは、よごれの発達にしたがい表面温度が上昇して V_2O_5 の露点に近づくこと、NVの生成にともなう SO_3 が追出されることなどのためと考えられる。表面層が大部分 Na_2SO_4 からなる表6の採取物2-12, 15, 18などはすべて熔融状態にあったから、この推定は妥当と思われる。一方、中温域でV成分が少ないのは、図2でみたように Na_2O と V_2O_5 の付着比は中温域でも変化しないから、 V_2O_5 の付着量が減るためとは考えられない。そうではなく、中温域では SO_3 が吸収されるため、その分だけ相対的にV成分が減少することによると思われる。

5.4 まとめ 実験Ⅱの結果により、外部よごれの付着たい積物が層状に発達する理由、高温よごれで外層ほどバナジウム成分が減少する理由なども含めて、ボイラ伝熱面で使用される全温度範囲にわたり、付着たい積物の性状と構造を明らかにすることができた。傾向的に示すと図8の実線のとおりとなる。

本報告の主題ではないが、図8の実線は付着物による腐食に関しても大よその傾向のは握を可能にするので、参考までに鎖線で示した。低温域はよく知られているとして、中温域の付着物の腐食性は低高温域に比べて大きくはないが、注意すべき主たる腐食機構はバナジウムによるものではなく、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ や NaHSO_4 によるものであろう。高温域の腐食機構としてはNV-I, NV-II、とくに前者による酸化促進効果およびそれが熔融したときの強い腐食性に注意しなければならない。もっと高温域では Na_2SO_4 の腐食性なども問題にする必要があろう。

6. 結 言

油燃焼ボイラ外部よごれの主要構成物質としてNa, S, Vの三つに注目し、これら汚染物質および伝熱面温度を自由にコントロールできる模型炉を用いて、外部付着たい積物の詳細な調査を行なった。その結果、ボイラで使用される全伝熱面温度範囲にわたって、付着してくる汚染物質の形態、付着たい積物の構造がわかり、外部よごれの基本的な全体像をは握ることができた。得られた結果を挙示すると以下のようである。

① 外部よごれはふん囲気温度によって低、中、高の三つの温度域にわけられる。低温域はガスから付着してくる物質が硫酸のみであること、中温域はそれらが硫酸ナトリウムと五酸化バナジウム、

およびそれらに吸収される硫酸であり、伝熱面上ではピロ硫酸ナトリウムなどが形成されること、高温域は硫酸ナトリウムと五酸化バナジウムがガスから付着し、これが伝熱面上でナトリウムバナジルバナデート、とくに $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5 \text{V}_2\text{O}_5$ を形成すること、によってそれぞれ特徴づけられる。

② 外部よごれの量は低温域をすぎるといったん激減し、温度が 250°C を越えるあたりからまた高温域にいたるまでしだいに増大するが、さらに、高温になって五酸化バナジウムや硫酸ナトリウムの露点に近づくとふたたび減少する。

③ 付着たい積物の腐食性は、温度によるよごれの量の変化と同じ傾向をもつが、腐食性を問題にすべき主たる物質としては、低温域では硫酸、中温域ではピロ硫酸ナトリウム、高温域では $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5 \text{V}_2\text{O}_5$ であろう。

④ 外部よごれが層状にたい積した形で発達するのは、付着たい積物が発達するにしがいい、付着面の温度が変化し、それに応じて付着してくる物質および付着面上で形成される物質が変化することのためである。

謝 辞

本実験を行なうにあたり、当時、大阪大学工学部学生であった川岸達、新原庸行、細野登美雄の各氏に多大のご援助をうけました。採取した付着たい積物の分析には、三菱重工神戸研究所、大阪大学工学部分析センタ、日立造船技術研究所の方々に、また、供試伝熱管の準備には大阪大学工学部冶金学教室の西脇醇氏に大変なご労力をおかけいたしました。さらに、研究をすすめるにあたり、大阪大学工学部石谷研究室の方々、神戸商船大学の広井正男助教授に有益な討論を受けました。紙面をかりて深く感謝いたします。

文 献

- 1) 石谷ほか, 船機誌, Vol. 8, 1973, p. 63-72
- 2) Nelson, H.W., et al, Corrosion and Deposits in Coal-fired and Oil-fired Boilers and Gas Turbines, ASME, 1959
- 3) Pollmann, S., Mit. VGB, Heft 94, 1965, s. 1-20
- 4) Reid, W. T., External Corrosion and Deposits, American Elsevier, 1971
- 5) Johnson, H.R., et al, The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Butterworth, 1963
- 6) Engell, H. J., et al, Korrosion durch Heisse Gase und Verbrennungsprodukte, Verlag Chemie, 1966
- 7) Clarke, F.E., J. Am. Soc. Naval Engr., Vol. 65, 1953, p. 253-270
- 8) Brown, T. D., et al, J. Inst. Fuel, Vol. 41, 1968, p. 322-329
- 9) Jacklin, C., et al, I&EC, Vol. 48, 1956, p. 1931-1934
- 10) たとえば ASME²⁾や Anderson, C.H., et al, ASME Paper, No. 55-A-200, 1955
- 11) Brown, T. D., J. Inst. Fuel, Vol. 39, 1966, p. 378-385
- 12) Corey, R. C., et al, Trans. ASME, Vol. 67, 1945, p. 289-302
- 13) Corey, R. C., et al, Trans. ASME, Vol. 71, 1949, p. 951-963
- 14) Hedley, A.B., et al, Trans. ASME, J. Engg. Power, Vol. 88, 1966, p. 173-178
- 15) Halstead, W.D., J. Inst. Fuel, Vol. 42, 1969, p. 419-424
- 16) Halstead, W.D., J. Inst. Fuel, Vol. 43, 1970, p. 234-239
- 17) McFarlane, J. J., et al, Corrosion, Vol. 11, 1955, p. 46
- 18) Elliot, P., et al, J. Inst. Fuel, Vol. 46, 1973, p. 77-87
- 19) Johnson, L.B. Jr., I&EC, Vol. 52, 1960, p. 55A-56A
- 20) 中沢ほか, 火力発電, Vol. 14, 1963, p. 448-462
- 21) Tsyikova, T. A., et al, Teploenergetica, 1968, p. 53-55
- 22) Foster, W.R., et al, Corrosion, Vol. 12, 1956, p. 539 t-548 t
- 23) Cunningham, G. W., et al, Corrosion, Vol. 12, 1956, p. 389 t-405 t
- 24) Coats, A.W., J. Inst. Fuel, Vol. 42, 1969, p. 75-82
- 25) Niles, W.D., et al, Trans. ASME, J. Engg. Power, Vol. 84, 1962, p. 178, Na_2SO_4 - V_2O_5 系の研究はほかにも多数ある。
- 26) Rahmel, A., 文献(6)所収の論文, 1966, s. 77-83
- 27) Schultze, Gg.R., 文献(6)所収の論文, 1966, s. 90-98
- 28) Pollmann, S., Z. anorg. allg. Chem., Bd. 340, 1965, s. 208-215
- 29) Lukács, I., et al, Z. anorg. allg. Chem., Bd. 315, 1962, s. 323-326
- 30) 化学大辞典, 共立出版, 1964
- 31) Coats, A.W., et al, J. Inst. Fuel, Vol. 41, 1968, p. 129-132
- 32) Anderson, C.H., et al, J. Inst. Fuel, Vol. 41, 1968, p. 357-364
- 33) Krause, H.H., et al, Trans. ASME, J. Engg. Power, Vol. 90, 1968, p. 38-44
- 34) Wiederson, G.C., Naval Engr. J., 1969, p. 137-142
- 35) Bishop, R. J., J. Inst. Fuel, Vol. 41, 1968, p. 51-65