酸素、水分が底部にたまって底板を腐食するが、とくに灯油やジェット燃料用タンクなどではバクテリアが繁殖してこれを助長するため異常孔食を生ずることもある。これには内面塗装などが行なわれる。ボイラや冷却水による腐食はいずれも同様に硫酸など薬品による腐食には耐食材を用いる程度である。

結 言

石油精製では他の化学工業と異なり特殊な腐食環境がある反面、装置の共通性から問題は各社共通となっている。

本稿ではいおうによる腐食を中心にとりあげたつもり

だが常圧蒸留における塔頂系の防食など業界内で重要視している問題をやや詳述したため限られた紙数で十分を尽くせなかった。

今日では製油所で発生するいおう化合物は、これを単体いおうとして回収をはかるようになり、異臭や大気汚染はなくなった。また製品面でも最近では軽油以下は積極的に脱硫し、近く重油も低いいおう重油とするため脱硫することが計画されている。これらのいおうによる腐食問題も原油時における脱硫が完全に行なわれれば一挙に解決されるものであるが、技術的、経済的にむずかしいため今日なお消極的な対策となっている。これらは国家的な見地で研究を必要とする。いつの日にかこれらのいおう主役のトラブルが絶無となることを期待したい。

引 用 文 献

- 1) Piehl, R. L.: *Corrosion*, 16, 305 t (1960)
- 2) 周東はか: 石油学会誌, 9, 338 (1966)
- 3) 春山澄郎: 同上, 9, 376 (1966)
- 4) Derungs, W. A.: *Corrosion*, 12, (12), 44 (1956)
- 5) 金属利用防食法委員会: 石油学会誌, 5, 576 (1962)
- 6) McConomy, H. F.: The 28th Midyear Meeting of the A. P. I. (1963)
- 7) 河合哲次: 石油学会誌, 7, 291 (1964)
- 8) 腐食研究委員会: 同上, 8, 366 (1965)
- 9) 柴尾光春: 同上, 8, 293 (1965)
- 10) Heller, J. J.: *Materials Protection*, 2, (9), 91 (1963)
- 11) Drawnieks, A., Samans, C. H.: *Proceedings A. P. I., Sec. 3*, 100 (1957)
- 12) Cataldi, H. A.: *Petrol. Refiner*, 32, (7), 153 (1953)
- 13) Neumaier, et al.: *Petrol. Eng.*, 28, (13) C-33 (1956)
- 14) Backensto, E. B.: *Corrosion*, 12, 24 t (1956)
- 15) Bruns, F. J.: 同上, 13, 27 t (1957)
- 16) Nelson, G. A.: *Petrol. Refiner*, 44, (5), 185 (1965)
- 17) Samans, C. H., et al.: *Corrosion*, 20, 256 t (1964)
- 18) 宇都善満他: 石油学会誌, 9, 354 (1966)
- 19) 内藤重信: 同上, 8, 51 (1965)
- 20) Heller, J. J.: *Materials Protection*, 4, (9), 14 (1965)
- 21) 宮田一: 石油学会誌, 9, 296 (1966)
- 22) 西野知良他: 同上, 8, 458 (1965)
- 23) 後藤孝司: 石油学会誌「石油工業における腐食事例」, p. 86 (1966)
- 24) 化学機械溶接研究委員会: 石油学会誌, 9, 393 (1966)

硫 黄 を 含 む 高 温 ガ ス に よ る 腐 食*

栄 幸 雄**・原 田 良 夫**

ま え が き

硫黄を含む高温ガス腐食の分野としては、

(1) 燃焼ガス、硫化鉱焙焼ガスなどの SO_2 , SO_3 による高温腐食

(2) ボイラプラント、とくに重油燃焼ボイラにおけるバナジウムアタック(重油灰中の V_2O_5 量とともに硫酸塩、ナトリウム塩の共存による影響が大きい)

(3) 低温部における酸露点腐食(エアヒータ、煙道、煙突、集塵装置など)

(4) 石炭だきボイラおよび混焼ボイラの Coal Ash Corrosion

(5) 重油ガスタービンなどの Sulfur Corrosion

(6) 石油精製装置とくに水素化脱硫、接触改質装置、熱分解装置などでの硫化物腐食
などが挙げられ、とくにわが国の燃料事情では高硫黄の中近東原油に依存することが多いから、燃焼ガス中の硫黄分による腐食問題は各工業分野での大きな課題となっている。

* 昭和41年12月2日受理

** Yukio Sakae and Yoshio Harada 三菱重工業(株) 技術本部 神戸研究所 化学研究課

本稿では前掲中主として(1)~(5)項について、筆者らの実験結果、実機調査の所見を中心として最近の展望を試みた。

また広い意味での腐食問題としては、 SO_2 、 SO_3 を含む排ガス、硫酸を含む未燃分などの大気放出による大気汚染と公害問題があり、これらによる陸上構造物、機器

の腐食も見逃ごせない重大課題であるので、これらの問題についても一章を設けて要説することとした。

1. 燃焼ガス中 SO_2 、 SO_3 による高温腐食

石炭、重油などの燃料中には不純物として硫黄が含まれているため、燃焼ガス中にこれらの硫黄化合物が、 SO_2 、 SO_3 に変化して高温状態で金属材料を腐食することが知られている。たとえば、船用ボイラのストロウや熱処理炉の構成材料などは、その使用状態の高温とあいまって SO_2 、 SO_3 などによる腐食促進作用を受けた事例が多い。

このような高温の SO_2 、 SO_3 に耐える材料としては、一般に Cr 系の材料が採用されており¹⁾、Ni 系の材料は特別に高温強度が要求される場合を除いて使用されることが少ない。これは、Ni が本質的に硫黄化合物と反応しやすいためである。

Al や Cr は、硫黄化合物と反応するよりも酸化性の雰囲気では、酸化物になる傾向が強いため腐食されることが少ない。この性質を利用して溶融メッキ (Aluminizing) や拡散浸透処理 (Calorizing, Chromizing) として広範囲に利用されている²⁾。

2. 重油だきボイラの高温腐食とその対策

近年、ボイラ燃料は急速に重油混焼または重油専焼に移行しつつあり筆者らが調査したところでは、わが国の重油は従来からいわれているような low V, high S ではなく図 1 に示すようにむしろ high V, high S (V_2O_5 として 40~100ppm が多く最近では 150~200ppm 前後の重油もしばしば用いられる。S としては 3% 前後が多い) であるので、高温部でのバナジウムアタック、低温部での硫酸腐食ともに甚大な影響があり、この方面の研究および諸対策は諸外国よりも一段と高度に推進される必要が痛感される。

2.1 バナジウムアタックの機構と防止法

重油灰としての V_2O_5 の融点は約 670°C であるが、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系ではおよそ 600°C、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NaVO}_3$ 系では 500~580°C の低融点を示すのでバナジウムアタックに対しては重油灰中のナトリウム分、硫酸塩分の共存が大きな影響を示す(図 2³⁾、3⁴⁾ 参照)。

これらの低融点灰分による腐食の機構はあまり明確ではないが、一般にはこの低融点化合物が金属表面に付着して溶融し金属組織内とくに粒界部に浸透して腐食を生ずる(図 4 に粒界侵食の一例を示す)もので、とくに金属表面での溶融灰の存在により各金属固有の耐酸化性表面被膜がまず侵され、同時に灰分が空気中の酸素を吸収

図 1 産油中のバナジウムと硫黄との関係

図 2 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 平衡状態図

図 3 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NaVO}_3$ の融点曲線

する性質が大きいため腐食性を一層増すものと解釈されている⁵⁾。

したがってその防止対策としては、

(1) 燃料油の前処理による脱バナジウム、脱塩が考えられるが、水洗、遠心分離などの前処理ではナトリウム塩はほぼ除去することが可能であるが、脱バナジウムは困難である。

(2) 燃料油中または燃焼ガス中に石灰、ドロマイト、マグネシアなどを添加して重油灰の融点を上昇させる方法。

(3) 耐高温酸化材料の開発

(4) 管材料に対する保護被膜処理(セラミックコーティング、カロライジング、クロマイジング)

などが考えられるが、バナジウムアタックの機構から推しても(2)の方法が最も直接的かつ有効であり、現在実用においても実施されている例が増えつつある⁶⁾。

図5は筆者らの実験による融点上昇効果の一例で、 MgO 、 CaO 、ドロマイトなどの添加剤がきわめて有効でいずれも重油灰に対して30%程度添加すれば、著しい融点上昇効果がある。

2・2 添加剤注入法とその実例

上記の添加剤を注入する方法としては、大別して、スラリー注入方式(㊦ 12% 水スラリーを重油に混入、㊧ オイルスラリーを重油に混入)と粉末注入方式とがあるが、その炉内分散性、注入装置、閉塞の問題などの諸点でいずれも一長一短があり、現行での有力な方法として併列している。

使用実例としては

スラリー添加法；

〔米〕 Long Island P/S (昭38.10~ MgO 油スラリー)
Florida Inglis P/S, Seweren P/S, Rearnly P/S (ドロマイトの油スラリー)

〔日〕 中部電力新名古屋 P/S 6号缶 (昭40.3~6 $Mg(OH)_2$ 水スラリー)
中部電力尾鷲 P/S 1号缶 (昭41~ $Mg(OH)_2$ 水スラリー)

粉末添加法；

〔米〕 Schuykill P/S (MgO 粉体)
Mystic P/S ($Mg(OH)_2$ 粉体)
Edgar P/S (ドロマイト注入)

〔仏〕 Nantes-Chevire P/S (ドロマイト注入)

〔英〕 South port P/S (ドロマイト注入)

〔日〕 中部電力三重 P/S (昭38~39.7 ドロマイト注入)
関西電力姫II P/S 3号缶 (ドロマイト)
関西電力堺港 P/S 1号缶 ($Mg(OH)_2$ 粉末)
中部電力知多 P/S 2号缶 (ドロマイト)

などの諸例がある。

また添加剤としては、価格の点で CaO またはドロマイト(天然鉱石で MgO 16~18%, CaO 34~35% のも

図4 バナジウム腐食を受けたステンレス鋼

図5 70% V_2O_5 -30% $NaVO_3$ Ash に対する添加剤の融点上昇効果

の多い)が有利であり、低高温腐食防止効果および炉内付着生成物の性状などの点では Mg 化合物に幾分の利点がある。

添加量としては、一般に燃料油の 1/1000~1/3000 程度であるが後記するような低温腐食防止効果をも狙う場合には、燃焼ガス中の SO_3 との当量分も加味して 1/600 程度添加する場合もある。

2・3 防食効果

表1はボイラ構造部材とくに管材料として一般に用いられる各鋼種について、実験用重油燃焼炉で行なった腐食試験の結果であり、重油灰中では $V_2O_5+NaVO_3$ 系の灰分塗布の場合が最も腐食量大で融点測定結果とよく一致している。また添加剤の効果はいずれの添加剤も約 1/2 に腐食量を減少せしめられるが、まだこの実験では腐食量そのものは 5~10mm/yr と比較的大きい。これは実験方法として、一旦金属表面に腐食性の重油灰を塗

表 1 重油燃焼炉による高温腐食試験結果 (その 1)

実験番号	重油灰の組合せ	重油灰の添加方法	試験時間
			重油使用量
1	—	重油をそのまま燃焼	50h 360 l
2	V ₂ O ₅ +NaVO ₃	NaVO ₃ 20 g, V ₂ O ₅ 10 g を重油中に 1,000 ppm の割合で分散させた燃焼ふん囲気中で試験	100h 894 l
3	V ₂ O ₅	試験鋼管の表面に対し 10 mg/cm ² の割合に V ₂ O ₅ を塗布し重油を燃焼させた。	50h 897 l
4	V ₂ O ₅ +NaVO ₃	V ₂ O ₅ と NaVO ₃ を重量比で 1:1 の割合で調整し試験鋼管上に 10 mg/cm ² になるように塗布させた。	50h 423 l
5	V ₂ O ₅ +NaVO ₃	V ₂ O ₅ 10 mg/cm ² の割合で塗布後、実験 2 の水溶液を燃焼室へ噴霧注入した。	100h 826 l
6	(V ₂ O ₅ +NaVO ₃) +MgO	V ₂ O ₅ 10 mg/cm ² の割合で塗布後、実験 2 の水溶液へ 30% (重量) の割合で MgO を添加し、燃焼室へ噴霧注入した。	100h 821 l
7	(V ₂ O ₅ +NaVO ₃) +CaO	V ₂ O ₅ 10 mg/cm ² の割合で塗布後、実験 2 の水溶液へ 30% の割合で CaO を添加し、燃焼室へ噴霧注入した。	100h 841 l
8	(V ₂ O ₅ +NaVO ₃) +ドロマイト	V ₂ O ₅ 10 mg/cm ² の割合で塗布後、実験 2 の水溶液へ 30% の割合でドロマイトを添加し、燃焼室へ噴霧注入した。	100h 668 l

表 1 重油燃焼炉による高温腐食試験結果 (その 2)

腐食量 (mm/y)								
STBA-24 2½ Cr-1 Mo	STBA-25 5 Cr-1/2 Mo	STBA-22 1 Cr-1/2 Mo	STBA-26 9 Cr-1 Mo	SUS 27 TB 18 Cr-8 Ni	SUS 32 TB 18-8-Mo	SUS 29 TB 18-8-Ti	SUS 43 TB 18-8-Nb	SUS 42 TB 25 Cr-20 Ni
4.59	5.98	9.05	5.24	2.23	1.95	1.95	1.98	1.63
8.15	8.86	17.0	3.96	4.56	4.46	4.26	3.14	2.22
10.9	8.83	7.85	7.72	9.95	6.64	6.34	11.4	7.50
18.0	13.9	20.4	10.8	11.1	9.16	10.6	10.2	8.47
15.9	18.3	25.9	13.8	11.0	10.9	13.9	12.1	13.2
19.0	21.6	22.2	7.85	8.25	13.5	6.52	7.73	10.1
16.3	6.70	7.43	5.75	6.70	9.75	5.97	8.55	8.45
8.23	11.7	14.8	7.42	9.68	5.85	5.07	8.82	7.25

表 2 腐食防止剤を添加した重油灰による高温腐食試験結果 (700°C×100h)

添加剤	材 料				材 料			
	STBA 26 (9 Cr-1 Mo)				SUS 29 TB (18 Cr-8 Ni-Ti)			
	20%	33%	50%	66%	20%	33%	50%	66%
MgO	10.3	4.28	2.20	1.86	2.59	0.91	0.85	0.63
CaO	19.2	2.0	1.69	1.77	16.9	1.21	1.00	1.58
dolomite	18.7	16.4	1.51	3.17	15.9	10.0	0.49	0.85
無添加	62.5				63.4			

重油灰の組成: V₂O₅ 80%-Na₂SO₄ 20%

布後、添加剤を注入したから、すでに付着している灰分に対しては防食効果が不十分なことがうかがえる。

この点からも実缶での添加剤注入に際しては、事前に十分炉内を清掃して付着重油灰を取り除いた後、添加剤注入を行なうか、あるいは燃焼の初期から添加剤を用いないと所期の効果が達成できない。

これらの点をさらに確認するため実施した電気炉による実験結果では、表 2 に示すとおりであり、防食効果としてはマグネシアが最もすぐれており次いで石灰、ドロマイトの順である。この実験では添加剤をあらかじめ重油灰と均一に混合しているので重油灰分量に対し添加剤が 50% になるように添加するとほとんど完全に腐食を防止することができている。

また、添加剤中の微量不純物としての Cl⁻ の影響も考慮する必要があるが、現在の温度条件のボイラでは重油を燃料とするガスタービンでいわれているような厳格な対策を確立するほどのことはない。

なお、バナジウムを含む溶融状の重油灰は、表面張力が非常に低いので、金属材料の結晶粒界を浸透して腐食を促進させる作用がある。このため金属材料に応力特に引張り応力が負荷されているようなときには、その進行がすこぶる早い。このような時にも、添加剤があらかじめ重油灰に対し均一に混合できるようにしておけば応力負荷時の腐食もかなり防止することが可能であり、また添加剤を金属材料に何らかの方法で塗布しておくのも良策である。

3. 低温腐食とその対策

硫黄を含む燃焼ガスのボイラ低温部腐食として、いわゆる acid dew point corrosion (酸露点腐食) があり、エアヒータ (空気予熱器)、煙道、煙突などで生成する硫酸分による腐食で、排ガス温度が露点以下に達することによって生ずる。

燃料中の硫黄分と露点との関係および排ガス中 SO_3 濃度との関係は、図 6⁷⁾、7⁸⁾ に示したようで、これらのことからエアヒータエレメント温度の選定基準として、API 社の基準 (図 8⁹⁾) などがある。

この問題は石炭だきボイラにおいても同様の現象があるが、石炭だきではフライアッシュによる硫酸の吸着や吸収中和などによって緩和されるのに対し、重油燃焼では緩和されるところがないので、低温部腐食の対策が急務となっている。

3.1 低温部腐食の実態

重油中の硫黄は燃焼により、そのほとんどが亜硫酸ガスとなり

SO_2 の幾分かが硫酸ガスに転化する

(H_2SO_4 の蒸気あるいはミストとなる)

この SO_3 への転化率は 1~5% 程度の範囲であるが SO_3 が生成すると図 7 のように燃焼ガスの露点が著しく上昇するので、露点以下の低温部で結露して硫酸腐食を起こすのである。

SO_2 から SO_3 への転化反応の支配因子は、過剰空気量、温度、炉内の金属酸化物 (V_2O_5 、鉄スケールなど) による触媒作用、灰分中のバナジウム量などであり、反応論的には火災説¹⁰⁾と触媒説¹¹⁾とが唱えられているが、そのいずれが支配因子であるかについては十分に明らかにされていない。

いずれにせよ、これらの過程により低温部に生成した硫酸濃度は 70~80% 前後と推定され著しい腐食性を発揮する。図 9 は腐食されたエアヒータエレメントを示した。

表 3 は 220 MW、250 MW 級ボイラでの実機エアヒータエレメントの腐食実例で、煙道部に比し数倍~10 倍以上の腐食率となり、普通鋼では年間 1 mm 以上の腐食率を示している。

これに対する材質選定については図 10¹²⁾ に見るように一般のステンレス鋼、耐食鋼では不十分で、現状としては経済性もかね合わせて、コーテン鋼のような低合金鋼系の耐食鋼を用いる場合が多く、現在さらに製鋼各社では、低温腐食材料として耐候性鋼板改良形を試作しつつある。

図 6 燃料中の硫黄と露点との関係 (過剰空気率 25%)

図 7 排ガス中の SO_3 と露点との関係 (計算値)

図 8 コールドエンド温度と材料選択基準

図9 腐食された空気予熱器エレメント（2年間使用）

図10 酸露点腐食と空気予熱器エレメント材料

図11 エレメントの表面温度と腐食量

表3 重専ボイラの低温部に取付けたテストピースの腐食量

出力 (MW)	運転時間 (h)	材 料	腐食量 (mm/yr)		
			煙 道	A. H. 出 口	A. H. エ レメント
220	4,300	コールテン鋼	0.077	0.305	0.265
		SS 41	0.115	0.380	1.205
	8,600	コールテン鋼	0.080	—	—
250	3,900	SS 41	0.094	—	—
		コールテン鋼	0.077	—	0.195
		SS 41	0.080	—	0.940

(注) A. H.=空気予熱器

表4 220 MW 級重専ボイラの低温部における腐食量

材 料	煙 道	腐 食 量 (mm/yr)		
		A. H. 出口側煙道	A. H. 出口側 煙道(NH ₃ 注入)	平 均 腐 食 量
SS-41	0.07	0.37	0.14	0.19
コールテン鋼	0.06~0.08	0.34~0.36	0.10~0.18	0.18
SUS 27	0.08	0.26	0.07	0.14
SUS 32	0.06	0.24	0.05	0.12
溶融アルミ メッキ鋼	0.12	1.17	0.22	0.50

表4は筆者らが、各地の火力発電所において実地テストを実施した結果である。

表4と表3の実機エレメントとの腐食率とは、相当の差があるが、これは実際のエアヒータエレメントの腐食とその近傍の腐食条件とは著しい差のあることを示すもので、酸の凝縮付着はエアヒータ伝熱面の低温部(cold end)にて発生し、メタルに甚大な腐食をもたらすが煙道内ではテストピース表面温度はガス温度にほぼ等しいため、この部での酸の凝縮付着が発生しにくいと推定される。

図11は G. G. Thurlow¹³⁾ らによるエアヒータモデル実験結果で、腐食は酸露点より若干下がった温度域で極大となっている。これは硫酸の凝縮現象が酸露点より低い点で起こっていることを示すもので、このことからエアヒータのエレメント温度の設定として(排ガス露点-20~-30°C)程度が考えられる。

また表4で見ると煙道中間とエアヒータ出口煙道とは、後者の方が腐食率大であるが、これはエアヒータ水洗作業を行なうため、酸性の水洗水(pH 1.5~3.0)による腐食の影響をこうむっているためと判断される。

次に集塵装置関係の腐食については、実測データに乏しいため確かな数字を挙げ得ないが、一般にマルチクロン式機械集塵器などでは、硫酸ミストはほとんど通過するのみであるからあまり腐食問題はないと考えられるが、捕集パイジン中の硫酸分による腐食がある。電気集塵器の場合は、硫酸ミスト、パイジンとも捕集されるので、集塵板表面はかなりの腐食量が予想され、エアヒータ

タエレメントと同程度の腐食となることが推定されよう。

これらボイラ低温部の各部の腐食実態については、なお現在筆者らも多数の実地テストを続行中であり次第にこれらのデータも集積され、腐食様相も明確になるものと考えている。

一応現時点での推定腐食量は下記のようなであろう。

場 所	腐食量 ($O_2=2.3\%$ として) mm/yr
エアヒータ (cold end element)	1.4
エアヒータ出口煙道	0.35
煙突付近煙道	~0.1
機械式集塵器	0.35
電気式集塵器集塵板 (荷電なし)	~0.1
同 上 (荷電)	2.1~3.5

3・2 低温腐食の防止法

一般にその対策として考えられる諸項は

(1) 排ガス温度の上昇——排ガス露点以上に上げるもので有効な方法であるがプラント効率上の限界がある。

(2) 燃焼ガス中の SO_3 生成の抑制——運転条件の改善により SO_3 の転化率を下げるもので現状では、空気過剰率を極力減少せしめることによってその効果が達成されつつある。

(3) 耐食材料の使用——前記したような耐酸性鋼板 (または耐低温腐食鋼) の採用あるいはセラミック被覆の実用。

(4) アンモニア注入など添加剤注入による中和—— $SO_3 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_4$ の反応によって SO_3 を硫酸に転化せしめるものであるが、この方式の難点として生成した硫酸の分解により酸性硫酸 (NH_4HSO_4) の生成することで、この酸性硫酸は融点 $147^\circ C$ と低いため低温部に融着し、閉塞事故を起こすおそれがある。また Mg 化合物などの注入により SO_3 を吸収し排ガス露点を下げることにも試みられている⁷⁾。

(5) 煙道、煙突の耐食ライニング——耐酸断熱材、耐酸樹脂コーティング、鉛ホモゲンライニングなどが実用されており煙突表面の保護用としては効果を挙げている¹⁰⁾。

上記のうち、とくに最近わが国においてその効果を著しく発揮しているのは(2)の低過剰空気燃焼であり、その成果の一例を図12に示した¹⁵⁾。

この方式は「低 O_2 燃焼」として知られ、たとえば O_2 2% では SO_3 100ppm 程度のもので、 O_2 1% で 20~30ppm と急激に SO_3 生成が抑制されることが確かめられている。また、エアヒータエレメント腐食に及ぼす効果としては表5のように低 O_2 燃焼による効果はアンモニア注入の効果と匹敵し、エアヒータエレメントの寿命が2倍以上になることが確認されている。

図 12 過剰空気率と排ガス中の SO_3 濃度

表 5 アンモニア注入および低過剰空気燃焼時における低温腐食量比 (220 MW)

(A) NH_3 注入の影響

NH_3	A. H. エレメントの腐食量比	
	過剰 $O_2=2-2.5\%$	過剰 $O_2=1\%$
無 注 入	100	46
法 入 (0.06%)	39	41

(B) 低過剰空気燃焼の影響

過剰空気量 (O_2 %)	A. H. エレメントの腐食量比
2.5	132
2.0	121
1.0	64

4. 石炭だきボイラおよび混焼ボイラの Coal Ash Corrosion

前述したように石炭だきボイラにおいては比較的高温腐食の例は少ないと思われていたが、最近になってわが国の石炭-重油混焼ボイラで再熱器管に顕著な腐食現象が発生する事例が生じた。筆者らもすでに数回の腐食事例を経験し、これらの調査を行なったところ、下記のような特徴が認められた。

(1) 腐食は高温の再熱器管 (材質…… $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$, $9Cr-1Mo$ など) がほとんどで、同じような温度条件でも過熱器管では発生していない。これは起動、停止の多いボイラに腐食が多いことから考えても、温度の繰り返しの相違によると推定される。

(2) 腐食はいずれも短期間では現われず、稼動 30,000~40,000hr 後に生ずるものが多い。また蒸気条件としては出口温度 $510^\circ C$ 以上のところに発生している。

(3) 顕著な腐食は Ash deposit が堆積する風上 (缶前側) の管表面にのみ発生しており、後面には全く腐

食が認められない。かつ腐食部分には必ず硫化物（主として、FeS）が存在している。

（４）腐食は最前列管が最も激しく、ときには第２列の管にまで及んでいる。

この管表面に付着した Ash deposit について分析した例を掲げると表 6 のようで、中間層の組成は W. Nelson¹⁵⁾ の報じている結果と類似しており、また最下層部からは硫化物としての硫黄が 1% 余りも検出されている。

この Deposit の堆積状況を図示すると、図 13 のようで、最上層は Fly Ash 状の組成、その下の中間層は赤いレンガ色をした硫酸塩、酸化鉄を多く含み、最下層はやや軟質の層となり可溶性の鉄、カリウム、ナトリウムおよび硫酸根が多く、しかもこの硫酸根は Deposit 中に存在するカリウム、ナトリウム、カルシウムなどの硫酸塩としての当量より多く含まれているので、このことから硫酸塩錯化合物として存在しているであろうことが予

表 6 石炭灰デポジットの化学分析結果

分析項目	W. Nelson's 結果			調査例	
	最外層 (灰質)	中間層 (赤レンガ状)	下層 (乳白色)	中間層 (赤レンガ状)	最下層 (黒色)
SiO ₂	45.9	15.6	52.4	22.3	8.02
Fe ₂ O ₃	23.1	54.8	8.6	55.2	79.0
Al ₂ O ₃	18.7	15.0	7.2	7.59	5.30
CaO	2.5	3.2	2.4	2.34	0.52
MgO	1.9	2.2	2.7		
SO ₃	0.8	7.5	15.6	12.5	5.02
Na ₂ O	1.1	0.3	0.6	6.13	0.92
V ₂ O ₅	—	—	—	0.84	1.60
S	—	—	—	<0.1	1.05
pH (1 g/100 ml H ₂ O)	7.1	4.4	2.5	3.60	4.50

図 13 石炭灰ボイラの腐食と堆積したデポジット

想される。

筆者らもこの Ash deposit の腐食機構について、とくに米国での石炭だきボイラの場合と異なり、わが国での混焼ボイラ特有の Ash 性状などの点から、目下、示差熱分析、熱天秤などを用いて鋭意研究中であり、その対策樹立を検討中であるが、本稿では一応、C. E. 社の W. Nelson¹⁷⁾ などによる結果を照会することとする。

4.1 硫酸塩錯化合物による腐食

W. Nelson は米国での微粉炭だきボイラでの実証調査および実験室研究の結果から、次に示すような過程でアルカリ金属の硫酸塩錯化合物が形成され、これが、950～1,300°F の温度範囲において液状となり、金属を激しく腐食するものであるとしている。

（１）燃料中の硫黄化合物は燃焼すると、

（２）燃料中のナトリウム、カリウムも同じように Na₂O, K₂O になる。

（３）この Na₂O, K₂O は SO₃ と反応して管上に deposit する。

（４）アルカリ金属の硫酸塩は、さらに鉄の酸化物や SO₃ と反応して硫酸塩錯化合物 (Complex Sulfate) をつくる。

（５）この溶融状硫酸塩錯化合物は鋼管と反応して次のように腐食する。

これらの錯化合物の融点は

のようであるから、腐食は図 14 のように 950°F (507°C) 位から始まり 1,300°F (704°C) になるまで温度の上昇とともに急激に増加し、1,300°F (704°C) を越すと再び急速に低下して、燃焼ガス腐食率と同じ状態となる。

すなわち、液相腐食 (Liquid phase corrosion) 曲線が描けるもので、この点がいわゆるバナジウムアタックとの大きな相違点であり、A 点は融解開始温度、B 点が最大腐食点、BC 線は錯化合物の分解、気相化を示すものと考えられる。

したがって、1,350°F (730°C) 以上となれば、もはや単なる燃焼ガス中高温腐食と同じレベルまで腐食率は低

下するので、その防止対策としても、この現象を利用することができる。

4・2 防止対策

(1) 管壁温度を腐食発生範囲以外の温度に設定すること——これは現在のボイラ蒸気条件では事実上、無理である。

(2) 耐食性材料の使用——現実にはオーステナイト系ステンレス鋼を用いる程度。

(3) 耐食、耐熱性コーティングの適用——セラミックなどを管表面に溶射あるいは塗布して防食を図るものであるがスポーリングによるコーティングの剥離が難点であり、成功していない。

(4) プロテクターの使用——腐食が予想される管の表面に半円形のプロテクターを取付け、腐食性の Ash deposit が管壁に付着するのを防止するもので¹⁸⁾、プロテクター材料としては 18-8 系ステンレス鋼などが用いられる。このプロテクターは高温にさらされるため常に 1,300°F 以上の非腐食温度域にあり、消耗が少ない。簡便な方法であるので、わが国でも実用採用されており、筆者らの経験でもプロテクターが2年以上の使用に耐えた実績がある。

(5) 防食添加剤の使用——硫酸塩錯化合物による液相腐食に対し、有効な添加剤として珪素化合物を推奨している¹⁹⁾。これは珪素化合物によってアルカリ金属の硫酸塩錯化合物中のアルカリを吸収しようとするもので液体吸収容量と高温での安定性が必要となり、珪藻土、タルク、シリカゲルなどが有効としている。

以上、主として述べたのは米国での石炭だきボイラでの所論であり、わが国での重油-石炭混焼ボイラの場合とは、Ash 組成も異なり、したがって錯化合物の性状、融点なども異なることが予想され、いわゆる液相腐食曲線もかなり相違を示すのでないかと考えられる。

また腐食機構としても、必ずしも決定的なものでなく、K. Wickert²⁰⁾などは、かなり相違した機構を提唱しているので、本腐食問題については、なお、今後の研究究明を要するところが多い。

5. 重油ガスタービンの Sulfur Corrosion

ピークロード用としてのガスタービンの需要漸増機運にこたえ、わが国でもすでに 10~35 MW 級の発電用ガスタービンが稼動しつつあるが、現在最も問題となっているのは燃料油の問題である。

燃料の種類によるガスタービン部材の耐久寿命は表 7²¹⁾ のようで、これらのことからガスタービン入口温度も燃料により次のように区分している。

ガスタービン入口温度

図 14 硫酸塩錯化合物による腐食曲線

表 7 ノズルおよび燃焼器の寿命

燃 料	燃料ノズル	燃 焼 器
① 残 渣 油	200~500 h	1,000~2,000 h
② 蒸 溜 油	>8,000 h	>16,000 h
③ 高 炉 ガス	② ③ の中間	② ③ の中間
④ 天 然 ガス	>80,000 h	>50,000 h
⑤ 精 製 ガス	>80,000 h	>50,000 h

1,200°F (約 650°C)……重油に MgO 添加せず

1,350°F (約 730°C)……重油に MgO 添加

1,450°F (約 780°C)……天然ガス燃焼

欧米のように天然ガス資源の豊富でないわが国では勢い重油だきガスタービンの開発が要望されており、この場合の腐食上の難点として下記の3点があげられている。

① 固形未燃分によるエロージョン

② Sulfur corrosion……翼材にニッケル基耐熱合金を使用することが多いので特にこの問題は大きい。

③ バナジウムアタック

したがって、燃料油としては、S, Na, V の制限値が最も重視されているわけで、仕様の一例では

(A) 腐食防止剤添加の場合 (B) 添加しない場合
(Mg/V=3 の割合)

S	<3.5%	<3.5%
V	<100ppm (または 50ppm)	<5ppm
Na	<60ppm	<5ppm

のような制限値をとっており、実際上わが国で入手しうる重油としては (B) のような灰分組成にするには高度の燃料油処理を必要とするが、現在のところ、重油の水洗方式により Na 分を除去することがようやくであり、脱バナジウムは経済的にも不可能に近いので腐食防止剤の添加を考えざるをえない。

腐食防止剤としては MgO, Mg(OH)₂, ドロマイトなどがあるが目下のところ Mg(OH)₂ の添加が有望で、その防食効果は図 15 に示すように Mg/V=3 程度の添加量にすると、各材料とも空气中高温酸化の腐食量よりも

表 8 ガスタービン材料の化学組成例

系	材 料	化 学 成 分 (%)					
		Cr	Co	Mo	Al	Ti	Ni
Ni 基	Inconel 700	13~17	24~34	2.5~4.5	2.5~3.5	1.75~2.75	~45
	" X	14~17	<1.0	—	0.4~1.0	2.25~2.75	>70
	713C	1.25	1.0	4.5	6.0	—	balance
	Udimet 500	18~20	16~20	3~5	2.5~3.25	2.5~3.25	~50
Cr-Ni-Fe	AISI 310	24~26	—	—	—	—	19~22
Cr-Ni-Co	LCN-155	20~23	19~21	2.5~3.5	—	—	19~21
Co 基	S-816	19~21	>40	3.5~4.5	—	—	19~21

図 15 ガスタービンブレード材料の腐食と添加剤の効果

少ない値に落着いている。これらのことから現行では、灰分中の V に対し重量比で $Mg/V=3$ の比で添加することになっている。注入方式は種々考えられるが現在市販のものとして重油中に添加するように、 MgO ないし $Mg(OH)_2$ を油中に分散させたタイプの添加剤が出されボイラなどで実用されているが、これらのガスタービンへの適用効果について現在実機で確認されつつある。

次に Sulfur corrosion の問題であるが、前述のようにニッケル基耐熱合金では、 Ni_3S_2 の低融点共晶体（融点 $643^\circ C$ ）を生成し激しい損傷を起こすので、マグネシウム系添加剤の使用により SO_2 、 SO_3 ガスの除去ができるかどうか研究の課題がある。

このほか、燃料灰分以外に外界からくる腐食成分も大いに問題で、ガスタービンの場合は空燃比が著しく大であるから、大気中の腐食成分の吸入により思わぬ腐食障

害をひき起こす場合がある。

たとえば、海岸付近の工場では大気中の海塩粒子量が問題となり、大気中に 1ppm の $NaCl$ が存在すれば燃料油中の 80ppm の Na 量に相当する計算となり、いかに水洗処理により燃料油中の Na 分を除去しても無意味な結果となる。

したがって、今後はプラント周辺の大気分析なども慎重に実施し、適当なエリミネータを設置する必要が指摘されている。

また材質的な対策としては、ニッケル基合金（inconel 合金、udimet など）の代わりに LCN-155 などの高クロム系耐熱合金を用いるのも一法であり（表 8 参照）さらにタービン翼の表面処理としてクロム浸透処理、セラミックコーティングなどの効果が注目されている^{22,23)}。

7. 大気汚染による腐食公害

重専ボイラによる大気汚染は、バイジン量と排ガス中の SO_2 、 SO_3 であり、公害防止条令ではバイジン量 <1.2 g/Nm³、全硫黄化合物 $<0.22\%$ と規定されているが、大気汚染の場合でも SO_2 に混在する SO_3 量は特に問題であろう。

わが国の火力発電用重油消費量は昭和 39 年度 820 万 kl が昭和 45 年度では 2,760 万 kl と予想されており、重油中の硫黄分 2.7% と仮定すると、燃焼排ガス中の SO_2 の量は硫酸に換算して実に年間 216 万 t となり、これはわが国での同年度の硫酸消費量の約 1/3 に相当するぼう大量である。250 MW 級重専ボイラ 1 基あたりでも、 SO_2 排出量は実に 60~85 t/day の量に達し、その他製鉄部門、石油化学、硫酸プラントなど諸工業および自動車排ガス、ビル冷暖房設備排ガスなどを加えると、わが国の大気汚染対策は誠に国家的課題である。

これらの大気汚染による地上構造物、機器設備類の腐食についても昨今各方面で組織的な研究が行なわれつつあり、その二、三例を掲げると、表 9 は陸防研（陸上構造物防食研究会、石川島播磨重工業、日本鋼管、大日本塗料などで組織され、昭和 37 年より長期曝露試験実施）

表 9 暴露地域の大気汚染度と腐食量 (陸防研)

試験地域	気 象 条 件					
	気 温 (°C)	湿 度 (%)	降 雨 量 (mm)	海塩粒子 (mg/100 cm ²)	SO ₂ ガス (mg/day/100 cm ²)	鉄鋼の腐食量 (mm/yr)
東 京	15	64	11	0.4	2.37	0.144
川 崎	15	70	14	0.9	3.71	—
御 前 崎	15	74	23	0.4	0.24	0.054
枕 崎	17	84	27	0.3	0.17	0.041
輪 島	13	76	22	0.5	0.17	0.032
直 江 津	13	77	27	3.4	0.18	0.054
帯 広	7	74	10	0.2	0.27	0.025
高 山	10	78	16	0.1	0.17	0.023

の結果²⁴⁾で、本結果によると、汚染成分のうち亜硫酸ガスは腐食性に最も大きな影響を有しており、次いで海塩粒子量が挙げられる。

また表 10 は、筆者らが各地で実施した曝露試験結果例で本例によっても、亜硫酸ガス量が腐食に対する最大の影響因子であることが判る。

これら SO₂、SO₃ の地上濃度の他、降下バイジンあるいは浮遊バイジン量とバイジン組成も大きな腐食因子となることが指摘され、たとえば、川崎、大阪、名古屋地区などでは、最大 40 t/km²/mon. 程度の降下バイジン量が記録され、このうち 10% 近くが硫酸塩類、また某製鉄所近傍では 50 t/km²/mon. 程度でこの場合は鉄分の多いバイジン組成となっている。

これらの降下バイジンは、直接金属表面に付着して局部的な腐食を起こし、とくに塗料皮膜などにはきわめて甚大なブリスト、変色などの損傷を与えるので、場合によっては汚染ガスよりも悪影響がある。

このような腐食性の強いバイジンの発生も、その因は工場排ガス中の SO₂ ミスト分などの作用によるものと考えられ、その最も顕著な例は、重毒ボイラなどで経験される Acid smut であろう。アシッドスマットまたはスノーヒュームとは、重油の未燃分が燃焼ガス中の硫酸ミストを吸収、集合したぼたん雪状のもので²⁵⁾、著しい腐食性を呈するものである。

さてこの大気汚染対策として、現実採用されまたは研究されている数例をあげると、

- (1) ボイラの低 O₂ 燃焼——バイジン量は増すが、SO₂ 量は著減し、スノーヒューム発生率も著しく低下する。
- (2) バイジンに対する集塵装置の設置
- (3) スノーヒューム、SO₂ 対策としてのアンモニアその他の添加剤注入
- (4) 煙突の拡散効率の向上——高さ 150~200 m もの煙突、あるいは集合煙突などの採用、排ガス温度の上昇など。
- (5) 原油の脱硫——一般に経済性の点で難点が多い

表 10 曝露試験結果と大気汚染度の比較 (筆者ら)

暴 露 地	SO ₂ ガス (mg/dm ² /100 cm ²)	塩分 (Cl) (mg/dm ² /100 cm ²)	鉄鋼の腐食量 (mm/yr)
神戸 (海岸より 80 m の屋上)	0.85	0.15	0.07
明 石 (田園地帯)	0.30~0.35	0.11	0.04
名古屋 (海岸の送電鉄塔)	1.5	0.8	0.11
	1.8	0.4	0.18
陸防研結果の全国平均	—	—	0.069

(注) 曝露期間はいずれも 1 か年

が水素化脱硫が現在の主流。

(6) 化学除害プロセス——湿式法：水洗浄法、石灰乳法、アンモニア法、二酸化マンガン懸濁液法など。乾式法：活性酸化マンガン法 (AP)、活性炭法、石灰注入法、アルカライズドアルミナ法、触媒吸着法など。などの諸法があり、鋭意実用化への努力が進められているが、現在のところははまだ各法とも建設費のかさむ点に悩みがある。

以上のごとくで、当面 (1)、(2)、(4) の併用などが実用性が高いが、その他の諸法も、わが国での各工業技術分野の共通課題として、政府も大型プロジェクトテーマに指定し、多額の助成金を交付して研究を進めている。

む す び

以上、硫黄を含む高温ガスの腐食とその防止対策について、主として火力発電を中心にした展望を行なったが、この分野の問題は燃料油の性状、ボイラ運転条件、燃焼ガスの性状、構成材料などの他の因子と密接な関連があり、これらの総合的把握の上に立って、しかも経済性を考慮した対策の樹立が必要であり、また腐食反応の機構自体も必ずしも明確にはされていない現況である。

したがって、後章に述べた大気汚染腐食問題と共に、政府においても広く国家的見地から諸施策を講じつつある状況であるが、われわれ研究者としても、鋭意これらの問題を総合的に解決し、わが国基幹産業の発展を遅滞なく進めたいものと念願してやまぬ次第である。

文 献

- 1) 18 th Biennial Report: *Chem. Eng.*, 15, No. 12, 137 (1958)
- 2) J. A. Vaccari: *Materials Design Eng.*, 83, No. 5, 78 (1966)
- 3) G. W. Cunningham: *Corrosion*, 12, 389 t (1956)
- 4) 中沢, 栄, 原田: 火力発電, 14, No. 6, 34 (1963)
- 5) W. D. Nils, H. R. Sanders: *Trans. ASME*, 84, Series A, 178 (1962) p. 178~186
- 6) L. A. Exley, A. E. Tamburrino, A. J. O'neal: *Power*, 110, No. 4, 69 (1966)
- 7) L. K. Pendie, R. D. Wilson: *J. Inst. Fuel.*, 29, No. 9, 372 (1956)
- 8) P. Muller: *Chem. Ing. Techn.*, 31, Nr. 1, 345 (1959)
- 9) A. P. I. Co.: Recommendation paper
- 10) G. Whittingham: *Trans. Faraday Soc.*, 44, 141 (1948)
- 11) W. F. Harlow: *P. I. M. E.*, 180, 359 (1949)
- 12) H. Karlsson: Bureau of Mines Report of Investigation (1953)
- 13) G. G. Thurlow, M. S. Graduate: *P. I. M. E.*, 180, No. 20, 571 (1954)
- 14) 有田, 尾形, 松田: 火力発電, 17, No. 4, 9 (1966)
- 15) 中沢: 火力発電, 17, No. 7, 22 (1965)
- 16) W. Nelson, C. Cain: *Trans. ASME*, 82, Series A, 194 (1960)
- 17) W. Nelson, C. Cain: *Trans. ASME*, 83, Series A, 468 (1961)
- 18) C. L. Mount, G. C. Wiedersun: *Trans. ASME*, 87, Series A, 250 (1965)
- 19) W. Nelson: *J. Inst. of Fuel.*, 38, No. 291, 179 (1965)
- 20) K. Wickert: *BWK*, 18, Nr. 2, 67 (1964)
- 21) A. D. Foster: *Trans. ASME*, 81, Series A, 234 (1959)
- 22) F. Umland: *Werks. Korrr.*, 18, Nr. 10, 871 (1965) p. 871~875
- 23) G. J. Ryan, N. E. Ryan: *Australasian Corr. Eng.*, 9, No. 2, 27 (1965)
- 24) 尾間, 菅野: 防食技術, 14, No. 1, 16 (1965)
- 25) W. Grim: *Combustion*, 34, No. 9, 38 (1963)

高張力鋼の硫化物腐食割れについて*

渡 辺 正 紀**・向 井 喜 彦**

緒 言

近時、高張力鋼の目ざましい進出により、石油精製装置関係にも盛んに使用されるようになって、LPG 用球型タンクが硫化物腐食割れを起こすという事故¹⁾があいつぎこの問題に対する関心が高くなった。

本稿は特に問題の多い高張力鋼溶接部の硫化物腐食割れに対する諸特性について、主として筆者らが行った試験結果を中心にまとめたものであり、更に最近筆者らが稼動中の石油精製装置内に試験片をそう入して行なったプラントテスト²⁾の結果をも含めたものである。

1. 硫化物腐食割れ試験方法

本稿で述べる実験室加速試験は次に述べる方法によった。

すなわち、図1に示すような機構の引張り定荷重方式の試験機によって硫化物腐食割れ試験を行なった。試験機の外観を図2に示す。

腐食液は別に設けた腐食液調整槽で、0.5% 酢酸水溶液に 35°C で H₂S を飽和させたものである。この腐食液を調整槽から取り出して硫化物腐食割れ試験機の腐食槽に注入し24時間ごとに新しい液と取りかえた。

図1 硫化物腐食割れ試験機の機構図

図2 硫化物腐食割れ試験機の外観

* 昭和41年12月16日受理

** Masaki Watanabe and Yoshihiko Mukai

大阪大学工学部 溶接工学教室