

燃焼灰の高温腐食試験法と腐食性評価の紹介

茂田 潤一*

Jun-ichi Shigeta

梶ヶ谷 一郎**

Ichiro Kajigaya

高温下で使用されるボイラ過熱器管は、常に高温腐食環境下に置かれている。発電コスト低減を目的に、劣質燃料の利用が増えつつあり、これら燃料を燃焼した際に発生する灰による高温腐食を事前に予測できる手法を確立することがプラントの設計上重要な課題と言える。石炭、重油、オリマルジョン®について高温腐食形態を踏まえた高温腐食性評価のための腐食試験法を確立し、燃料中の成分（石炭ではアルカリ金属、アルカリ土類金属、硫黄分、オリマルジョン®ではナトリウム金属、バナジウム金属、マグネシウム金属）が腐食に及ぼす影響を明らかにすることができた。

キーワード：化石燃料、燃焼灰、高温腐食、低融点化合物、アルカリ、バナジウム

1. はじめに

発電コストの低減およびエネルギー資源の有効活用の観点から、低揮発分炭や高灰分炭などの多種の低品位海外炭および高S分／高V分重油やオリマルジョン®などの重質油燃料を用いた火力発電プラントが増加している。これら燃料を使用した際、伝熱面における燃焼灰の閉塞、伝熱性能の低下、さらには高温腐食などガス側障害の発生が懸念される。当社では、これまで各種の燃料に対し、高温腐食試験を実施し、腐食性評価を行っている。

ここでは、石炭、重油、オリマルジョン®による各々の高温腐食形態を踏まえて、燃焼灰の高温腐食性を評価するための試験法と腐食性評価結果の一端を報告する。

2. 高温腐食の機構

2.1 石炭

石炭焚きボイラの高温腐食は、一般に伝熱管面に堆積した灰と管表面の間に、アルカリ金属成分と硫黄成分の複合物が溶解して発生すると言われている。伝熱管表面温度により腐食に関与する複合物は異なる。

(1) 310～480℃

主に火炉水壁管部での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ （融点：401℃）、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ （融点：300℃）などのピロ硫酸塩による腐食。

(2) 590～750℃

過熱器、再熱器での $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ （融点：623℃）、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ （融点：618℃）などの鉄

* 計測事業部 化学環境部 部長 博士（学術）

** 検査事業部 技師長 博士（工学）

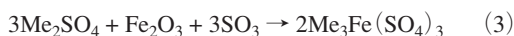
アルカリ硫酸塩による腐食。

(3) 830～1070℃

Na₂SO₄（融点：884℃）、K₂SO₄（融点：1069℃）などのアルカリ硫酸塩による腐食。

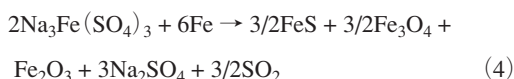
なお、(3)は伝熱管温度がこの範囲より低いため、通常考慮する必要はない。

これら腐食形態のうち、過熱器、再熱器での鉄アルカリ硫酸塩による反応機構を下記に示す。鉄アルカリ硫酸塩は、燃焼付着灰中のアルカリ金属成分と硫黄化合物(SO₃)との反応により生成される。



(Me：アルカリ金属のNa、K)

この鉄アルカリ硫酸塩は管表面で溶融して、母材と反応して腐食を起こす。



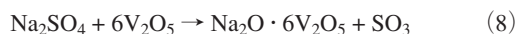
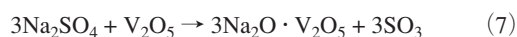
なお、Na₂SO₄、K₂SO₄のアルカリ硫酸塩やNa₂S₂O₇、K₂S₂O₇のピロ硫酸塩などの溶融塩物質が生成されるが、過熱器、再熱器の温度領域では前者は溶融せず、後者は次式のように分解する。



2.2 重油およびオリマルジョン®

重油やオリマルジョン®燃料中に含まれているVは、燃焼によりV₂O₃からV₂O₄となり、さらに酸化されてV₂O₅となる。V₂O₅は、燃料中のNa、Ca、Ni、Feと反応して各種バナジウム化合物を生成する。特に、V₂O₅とNa₂Oとの共晶化合物は、表1に示すようにV₂O₅（融点：690℃）単独よりも低い融点の化合物を形成する。その結果、伝熱管表面温度で溶融し、金属表面の酸化保護皮膜を破壊して、下記反応（代表例）により金属材料を

加速酸化する。酸化力の強いSO₃と酸素により母材が腐食するといわれている。



例えば、

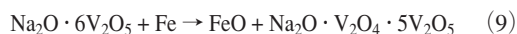


表1 Na酸化物とV酸化物との共晶化合物

| 化合物 | 融点(℃) |
|---|-------|
| Na ₂ O・V ₂ O ₅ | 630 |
| 2Na ₂ O・V ₂ O ₅ | 850 |
| 2Na ₂ O・3V ₂ O ₅ | 565 |
| 3Na ₂ O・V ₂ O ₅ | 640 |
| 10Na ₂ O・7V ₂ O ₅ | 574 |
| Na ₂ O・V ₂ O ₄ ・5V ₂ O ₅ | 625 |
| 5Na ₂ O・V ₂ O ₄ ・11V ₂ O ₅ | 535 |

3. 腐食試験方法

3.1 石炭

微粉炭焼き燃焼ボイラでは、伝熱管表面温度が600℃以上になる過熱器および再熱器等の対流伝熱領域での高温腐食は、使用管の材質、メタル温度、石炭灰性状、排ガス性状の影響を受ける。腐食形態は鉄アルカリ硫酸塩によることから、この物質による高温腐食挙動を検討するために、電気炉を用いた腐食試験を実施した。

(1) 供試材

供試材には、SUS347Hを用いた。試験片は25×15×3（厚さ）mmの大きさに調製し、機械研磨（▽▽▽）後、アセトンにて脱脂乾燥を施した。なお、SUS347Hの主要組成は、Cr（18％）Ni（12％）、Mn（1.6％）、Nb（0.8％）である。

(2) 腐食試験

腐食性合成灰としてNa₂SO₄、K₂SO₄、Fe₂O₃

をモル比で1.5 : 1.5 : 1.0の割合で混合したものを塗布し、アセトンにて湿潤固定した。これら試験片は磁製ボートにのせ、水分を含んだ14% CO₂、4% O₂、0.25% SO₂、残りN₂の混合ガスを流しながら図1に示す横型電気炉高温腐食試験装置にて腐食試験を実施した。水分は60℃の飽和蒸気を利用して加湿添加した。

試験炉は、内径44 mmの石英製炉芯管（均熱域約400 mm）を有し、1000℃までの昇温が可能である。腐食性合成灰の混合モル比は上記混合ガス中で鉄アルカリ硫酸塩のNa₃Fe(SO₄)₃、K₃Fe(SO₄)₃を等モルで生成せるのに必要なモル比である。なお、混合ガス中のSO₂はSO₃に酸化させるためにV₂O₅触媒を通過させた。温度、時間、塗布量等の試験条件を表2に示す。試験終了後、脱スケールを行い、試験前後の供試材

表2 腐食試験条件

| | |
|--------|--|
| 合成灰塗布量 | : 75 mg/cm ² |
| 反応時間 | : 50時間 |
| ガス流量 | : 17 cm ³ /min (0.20 l/min) |
| 反応温度 | : 700℃ |

の重量減少から腐食量を求め、その腐食量により腐食性を評価した。

(3) 結果

図2は、鉄アルカリ硫酸塩量と腐食量との関係を示したものである。V₂O₅触媒を用いて模擬混合ガス中のSO₂をSO₃に転換させた場合と触媒無しにガスを流した場合とでは、明らかに腐食量に差がみられた。V₂O₅触媒を用いた場合、SO₃が常に800~900 ppm供給されているために、合成灰量の増加と共にほぼ直線的に腐食量が増加した。

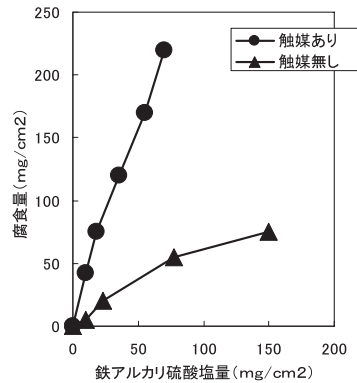


図2 鉄アルカリ硫酸塩量と腐食量

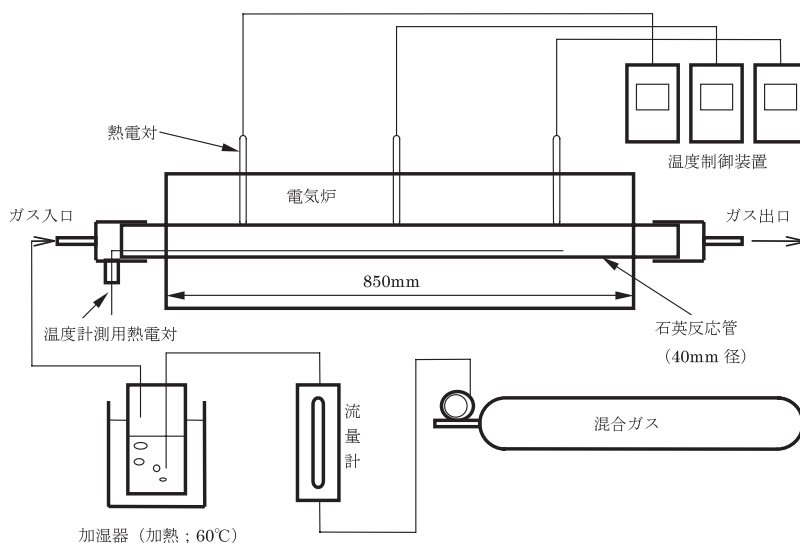


図1 高温腐食試験装置概要

腐食量に影響を及ぼす石炭灰およびガス性状の因子として下記のもの挙げられる。これらについて、腐食特性を調査した。

①灰中のNa₂O + K₂O濃度(%) (図3)

腐食性合成灰に石炭灰中で最も含有率の高いSiO₂を各種割合で加えた時の腐食量を求めた。灰中のアルカリ濃度に比例して腐食量が増加することがわかった。腐食量(mg/cm²/Hr)とアルカリ濃度(%)とT(時間)の間には1次方程式で表せることがわかった。

②灰中のNa₂OとK₂Oの重量比(図4)

腐食性合成灰中のFe₂O₃とアルカリ硫酸塩のモル比1:3を基準に、Na₂SO₄とK₂SO₄のモル比のみを変化させた。Fe₂O₃:Na₂SO₄:K₂SO₄ = 1:1.5:1.5の合成灰で最大の腐食量を示し、Fe₂O₃:Na₂SO₄:K₂SO₄ = 1:3:0で最も腐食量が小さかった。この図からカリ

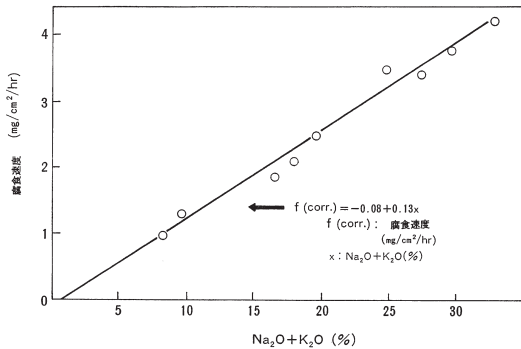


図3 灰中の(Na₂O + K₂O)濃度と腐食速度の関係

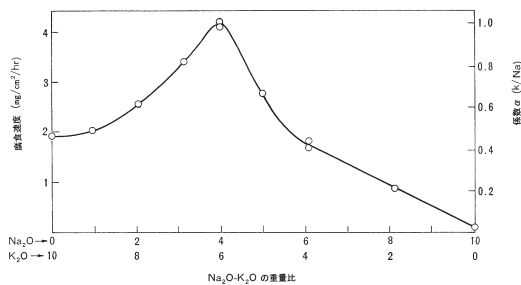


図4 灰中のNa₂OとK₂Oの重量比の影響

ウムの硫酸塩の方がナトリウムのそれよりも腐食性の高いことがわかった。

③灰中のCaOとMgOの濃度(%) (図5)

重油灰の高温腐食防止に効果があると言われているCaO、MgOの腐食に及ぼす影響をみた。石炭灰中に存在するMgO、CaOは鉄アルカリ硫酸塩による熔融腐食に対して、明らかに防食効果を持つことがわかった。

④ガス中のSO₂濃度(図6)

燃焼ガス中のSO₂濃度の高温腐食に及ぼす影響を調べるために、混合ガス中のSO₂濃度を2,500、5,000、7,000 ppmと変化させて、腐食量を求めた。SO₂濃度が腐食に関係していることを確認した。

上記の各因子の影響等の調査(参考文献(4)引用)から下記の腐食予測式を確立している。

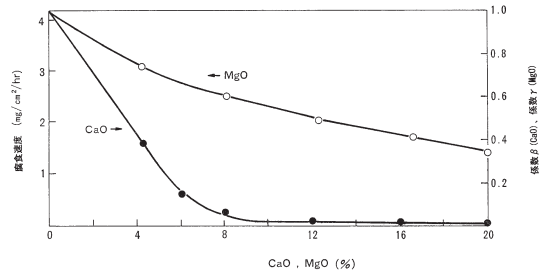


図5 灰中のCaO濃度およびMgO濃度の影響

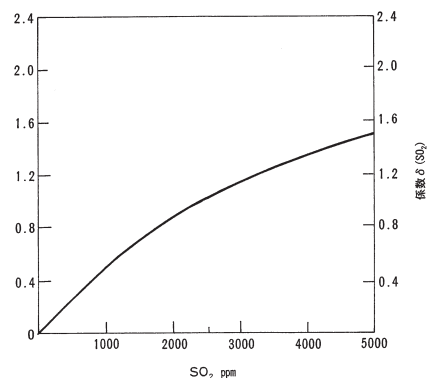


図6 ガス中のSO₂濃度の影響

$$W = f(\text{corr.}) \cdot T \cdot \alpha(\text{K/Na}) \cdot \beta(\text{CaO}) \cdot \gamma(\text{MgO}) \cdot \delta(\text{SO}_2)$$

W：メタル温度700℃における腐食量

f(corr.)：腐食速度 (mg/cm²/Hr)

T：運転時間

$\alpha(\text{K/Na})$ ：Na₂OとK₂Oの比による修正係数

$\beta(\text{CaO})$ ：CaO濃度による修正係数

$\gamma(\text{MgO})$ ：MgO濃度による修正係数

$\delta(\text{SO}_2)$ ：SO₂濃度による修正係数

3.2 オリマルジョン®

近年の国内の火力発電用重油燃焼ボイラでは低S分、低V、Na分の重油が使用されているためバナジウム・アタックによる高温部での腐食事例はほとんど報告されていなかったが、今後V、Naの含有率の多い低質重油を使用する動きもある。一方、オリマルジョン®はC重油に比べてバナジウムが4倍近く含まれているため、バナジウムによる熔融塩腐食発生の可能性があり十分な検討が必要と言える。バナジウム・アタックの抑制に効果を持つMg添加剤を注入することもあり、Mgが300～400 ppm含まれている(表3)。しかし、オリマルジョン®と重油との混焼も計画されており、腐食抑制効果のあるMgが使用燃料中から減

表3 オリマルジョン®および重油の一般的性状

| 項目 | オリマルジョン® | C重油 |
|-----------------|----------|-------|
| 比重 | 1.00 | 1.00 |
| 粘度 cSt (50℃) | 199 | 2100 |
| 残留炭素分 (wt %) | 11.3 | 15.7 |
| 灰分 (wt %) | 0.16 | 0.05 |
| 水分 (wt %) | 28.9 | 0.01 |
| 硫黄分 (wt %) | 3.11 | 3.84 |
| 水素分 (wt %) | 7.05 | 10.6 |
| 炭素分 (wt %) | 60.3 | 84.3 |
| 窒素分 (wt %) | 0.45 | 0.25 |
| 酸素分 (wt %) | 0.04 | 1.00 |
| 高位発熱量 (Kcal/Kg) | 7080 | 10120 |
| カリウム (mg/Kg) | 85 | 2.1 |
| 鉛 (mg/Kg) | — | 0.4 |
| 亜鉛 (mg/Kg) | — | 0.6 |
| ナトリウム (mg/Kg) | 15 | 31 |
| マグネシウム (mg/Kg) | 319 | 0.6 |
| ニッケル (mg/Kg) | 67 | — |
| バナジウム (mg/Kg) | 311 | 77 |

少する可能性がある。そのため、燃料中のMgがバナジウム・アタックに及ぼす影響を確認する目的で、模擬合成灰を調製して高温腐食試験を行い、Mg量と腐食量との関係を明らかにした。

(1) 供試材

供試材には、火SUS304J1HTBを用いた。試験片は、25×15×3(厚さ)mmの大きさに調製し、機械研磨(▽▽▽)後、アセトンにて脱脂乾燥を施した。なお、火304J1HTBの主要組成は、Cr(18%)、Ni(9%)、Mn(0.8%)、Nb(0.4%)である。

(2) 腐食試験

供試材火304J1HTBに表4の各種合成灰を塗布し、アセトンにて湿潤固定した。同表中のMg/V(wt) = 0.44、Na/V(wt) = 0.17は、オリマルジョン専焼燃焼時の過熱器管および再熱器管付着灰の化学組成値の平均から決めたものである。NaにはNa₂SO₄、VにはV₂O₅、MgにはMgOの試薬を用いた。これら試薬はメノウの乳鉢で45μm以下に粉砕して使用した。

これら試験片を横型電気炉高温腐食試験装置図1に入れて、実機模擬ガスを流しながら腐食試験を行った。

反応温度、雰囲気ガス組成、ガス流量、反応時間等の試験条件は表5に示す。試験終了後の供試材の腐食状況観察を行った後、化学洗浄液にて脱スケールを行い、試験前後の供試材の重量減少から腐食量を求めた。脱スケール洗浄液の組成と洗浄条件を表6に示す。

表4 合成灰組成(重量比)

| 合成灰No. | Na/V | Mg/V |
|--------|------|------|
| 1 | 0.17 | 0.44 |
| 2 | 0.17 | 0.20 |
| 3 | 0.17 | 0.30 |

表5 腐食試験条件

| | |
|--------|---|
| 合成灰塗布量 | : 20mg/cm ² |
| 反応時間 | : 200時間 |
| 雰囲気ガス | : 1%O ₂ 、12%CO ₂ 、17%H ₂ O、 3000ppm SO ₂ 、残りN ₂ |
| ガス流量 | : 13cm ³ /min (0.20 l/min) |
| 反応温度 | : 700℃ |

表6 脱スケール洗浄液組成と洗浄条件

| | |
|-------|--|
| 洗浄液組成 | 1液: 18%NaOH + 3%KMnO ₄ 水溶液 2液: 10%C ₆ H ₈ O ₇ (NH ₄) ₂ 水溶液 |
| 洗浄条件 | 1液にて温度300~350℃で1時間加熱処理後、2液にて 同じ温度で345分間加熱処理して脱スケールする。 |

(3) 結果 —Mgが腐食に及ぼす影響—

図7は、Na/V (重量比) = 0.17でのMg添加割合 (重量比) が腐食量に及ぼす影響をみたものである。

灰中のMg/Vが大きくなるほど、すなわちMg含有率が高くなるほど腐食は抑制されることがわかった。オリマルジョン®専焼燃焼よりもオリマルジョン®/重油混焼では、燃料中のマグネシウムの含有量が減少するため、腐食はさらに激しくなる傾向にある。

MgO添加による腐食量の減少は、V₂O₅との反応によりMgO-V₂O₅化合物が形成され、これが灰の融点を上昇させたことによる。図8は、合成灰No.1による高温腐食試験で得られた腐食生成物の示差熱重量分析(DTA/TG)結果であり、2MgO-V₂O₅ (融点835℃)の溶融を現わす吸熱ピークが確認された。他Mg-V化合物としてはMgO·V₂O₅ (融点671℃)、3MgO·V₂O₅ (融点1,191℃)が挙げられる。

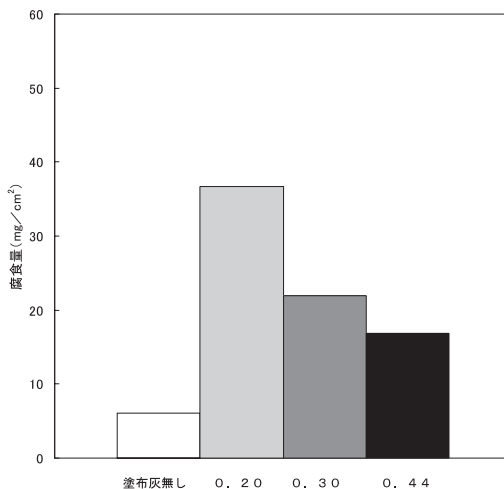


図7 MgO添加が腐食に及ぼす影響

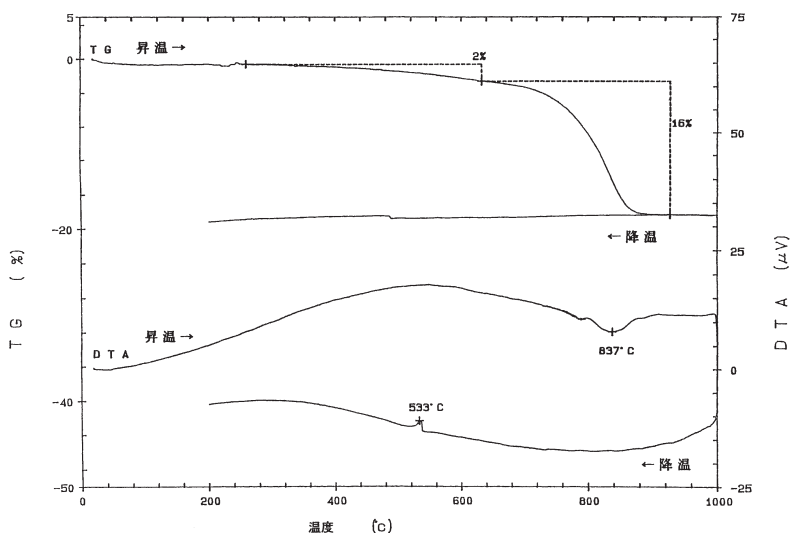


図8 腐食生成物の示差熱重量分析(DTA/TG)結果

従来重油灰による高温腐食を抑制する方法として高融点化合物を燃料中に添加する方法が一般的に知られており、最も効果のある添加剤としてMg化合物が利用されている。Mgはその化合物形態 (MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, MgSO₄, 有機系Mg) によらず、融点上昇効果を示す。オリマルジョン®中に添加剤として存在しているMg分は重油燃焼ボイラにおけるMg添加剤と同様に高温腐食を抑制する効果を有している。

4. まとめ

①本試験方法により、各種燃焼 (化石燃料、バイオマス、廃棄物燃料) から発生する灰成分の高温腐食性を評価できることがわかった。

②石炭燃料中のアルカリ金属、硫黄分は鉄アルカリ硫酸塩による高温腐食を促進させる因子となることがわかった。特に、アルカリ成分のうち、K₂Oの方がNa₂Oより腐食性が高いことがわかった。一方、CaO、MgOは高温腐食を抑制する効果があることがわかった。

③オリマルジョン®燃料中のMgは重油燃焼時のMg添加剤と同様にバナジウム・アタックを抑制する働きがあることを確認した。但しオリマルジョン®と重油との混焼の際には、Mg分の低減により専焼時に比べてより厳しい腐食環境に置かれる可能性が示唆された。最近使用されているオリマルジョン®には、Mgが10 ppm程度しか含まれていないものもあり、腐食に対して十分配慮する必要がある。

参考文献

- (1) 大友、木原、茂田他：石川島播磨技報、Vol.23, No.3, 1984, p.274～p.280
- (2) 梶谷、茂田他：火力原子力発電、Vol.51, No.2, 2000, p.220～p.230
- (3) 中川、木原他：火力原子力発電、Vol.37, No.2, 1986, p.197～p.209
- (4) J. Shigeta, I. Kajigaya et al. : journal of Engineering Materials and Technology, Vol.109, October1987, p.299～305