

→ D ← 最近のドイツ技術

加熱管のバナジウム腐食におよぼす燃料添加剤の効果

Influence of Fuel Additive to Vanadium Corrosion on Airheater Tube

I. ま え が き

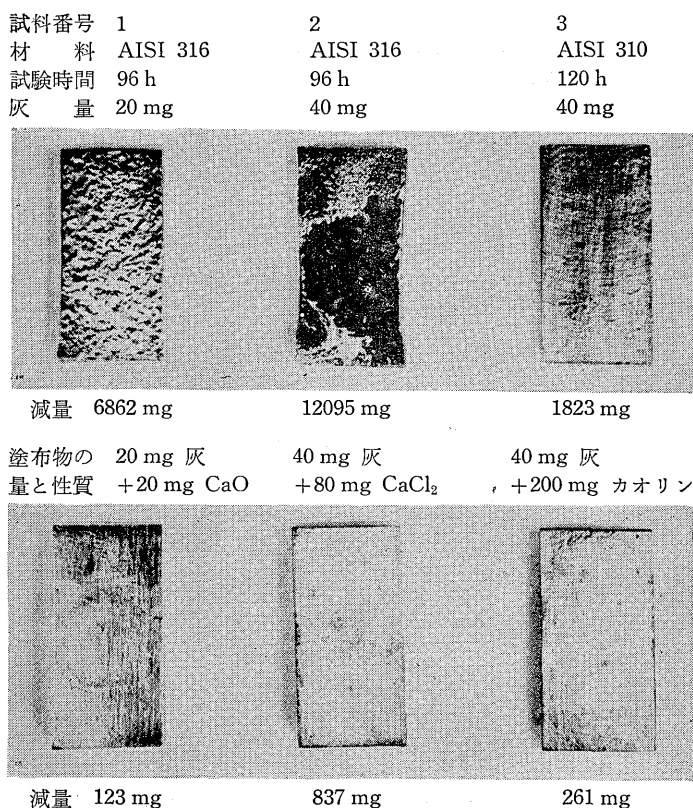
ガスタービンあるいは高温ボイラを経済的に運転するには、例外こそあれ高い作動温度だけでなく、たとえば石油精製において大量に生ずる重油のように、安価な燃料の利用が必要である。すでに、比較的小さなガスタービンにおいて重油を利用した結果、年間数十万フランが節約されている。しかし、灰分がたとえば 0.01~0.10% であるこれらの油から生じる燃焼生成物は、高温において非常に激しい腐食を起こすことが明らかになった。実際原油はおしなべてバナジウムを含むものであるが、このバナジウム含有量が重油において特に高いことが、このような腐食の第一の原因である。有機化合物の形で存在する不揮発性のバナジウムは、蒸留時残渣中に濃縮され、燃焼の際に酸化物に変化する。こうしてできる灰の V_2O_5 含有率は油の産地によって変わり、おおむね 20~40% であるが 90% をこえることもある。

バナジウムを含む灰が耐熱性オーステナイト鋼にひきおこす腐食に関する詳細な報告は、1949 年に Schläpfer および Amgwerd によって初めて公表された。この報告はエッシャー・ウィスの提唱により、チューリッヒの連邦材料試験所において実施された研究に基づくもので、研究の結果、既存の各種耐熱鋼はすべてバナジウムを含む灰により、その灰の融点をこえる温度範囲においては、非常に激しく腐食されることが確認されるにいたった。ほんの数グラムの灰でも二三日中に致命的な破壊をもたらし、温度の上昇にともなって一層激烈の度を加える。しかし腐食はまた V_2O_5 の融点 (約 675°C) 以下の低温からすでに始まることもあり、この場合は、 V_2O_5 が同じく灰中にほとんどの場合含まれているアルカリと結合することにより、さらに溶けやすく、そして同等の腐食性を有する化合物を形成するためである。このような灰の場合は、すでに 600°C 付近から、いちじるしい侵食が起こることを見込んでおかな

なければならない。

今のところ重油からバナジウムを除去する経済的な方法が見当たらないので、エッシャー・ウィスの材料研究部門はこのような侵食を軽減する方策を樹立するために、広範な研究にとりかかった。その研究から、添加剤を使用することによって、灰を稀釈してバナジウム含有量を無害な程度に下げたり、バナジウムを揮発させたり、あるいは灰の融点を高めたりして、重油から生ずる灰の特性を大幅に変えることができる事実が明らかになった。この個々の方法は二、三の特許の対象となっている。なかでも、灰の融点を金属壁の温度を完全に越えるまでに高めるような添加剤が最も有望であることが判明した。

二、三のこのような添加剤の研究室的実験における効果第 1 図から明らかである。これに関しては、Schw-



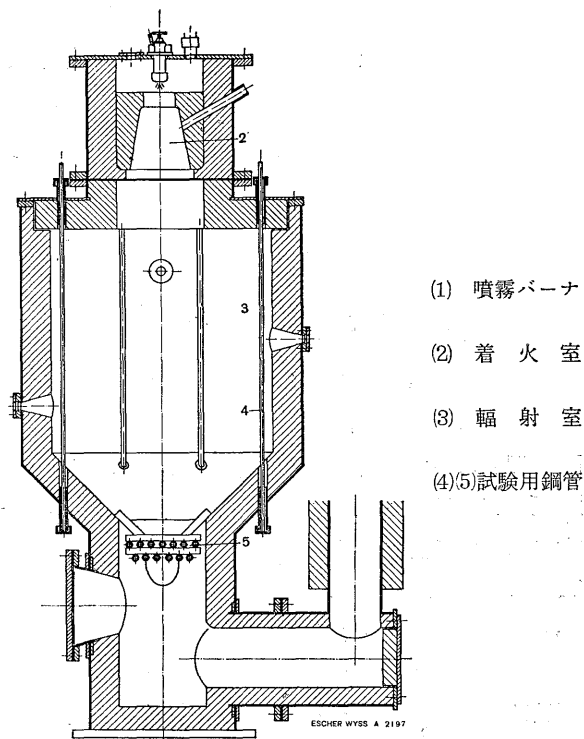
第 1 図 マッフル炉内での燃料油の灰による腐食試験
ドロマイト添加剤なし (上) および添加 (下)
Fig. 1. Corrosion tests with oil ash in muffle furnace,
without (upper) and with (lower) dolomite additive.

eizer Archiv 1951 p. 353~364 および 1951 年のハーグにおける第 3 回世界石油会議への寄稿の中に詳しく報告した。

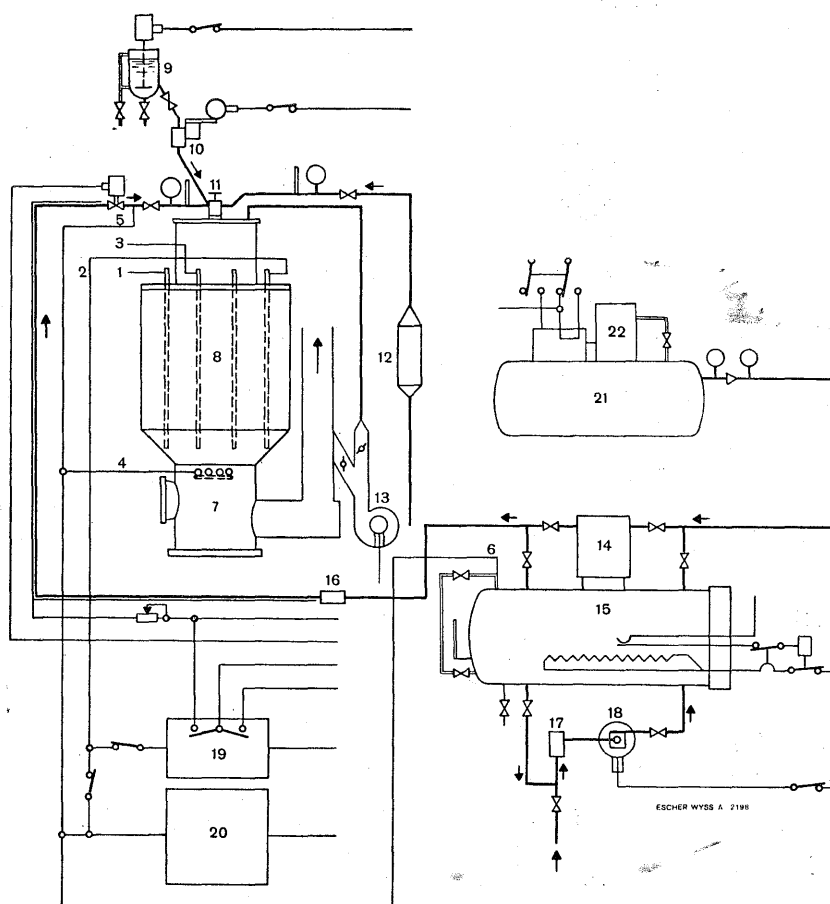
この状況をもっとよく調査するため、エッシャー・ウィスは特殊な実験設備を設置した。これは鋼管を空気加熱器に使用する場合と同様に、燃料油の燃焼ガスにさらすことのできるものである。管壁温度は、空気加熱器内での使用条件と同等に 650°C 以上、すなわちバナジウムを含む燃焼生成物による腐食が起こる見込みのある温度範囲まで高められる。次の性質を持った重油が後述の実験に対し燃料油として用いられた。

粘度 3,430 レッドウッド No. 1 s (37.8°C)
 比重 1.0255
 硫黄分 2.9%
 灰分 0.125%
 このうち $\text{V}_2\text{O}_5=76\%$
 $\text{SO}_3=7.9\%$

第 2 図で油は圧縮空気とともに噴霧バーナ(1)から、約 0.8m^3 の燃焼室を有する実験炉の上部へ吹き込まれる。燃焼ガスは円すい形の着火室 (2) を通って、直径 0.9m に広がった輻射室 (3) に達する。試験用鋼管 (4) は等間



第 2 図 実験炉の断面および試験用鋼管の配置
 Fig. 2. Sectional view of test furnace and arrangement of test tubes



- 1~4 試験用鋼管温度測定位置
- 5~6 燃料油測定位置
- 7 実験炉
- 8 試験用鋼管
- 9 混合タンク
- 10 調合ポンプ
- 11 油バーナ
- 12 燃焼一次空気加熱器
- 13 二次空気送風機
- 14 重油タンク
- 15 サーモスタットおよび加熱器付き油だめ
- 16 細フィルタ
- 17 粗フィルタ
- 18 供給および循環ポンプ
- 19 温度制御装置
- 20 温度記録計
- 21 霧化空気用圧縮空気だめ
- 22 圧縮機

第 3 図 実験装置の系統図
 Fig. 3. Schematic diagram of experimental installation

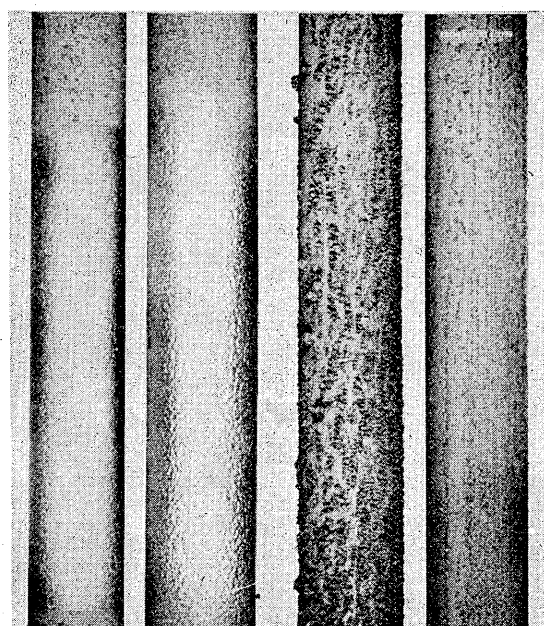
隔に、燃焼室内壁からおおよそ 5 cm 隔たって、円形に配置されている。3本の管および燃焼室出口に水平にそう入した試験用鋼管(5)の中の1本には、その中央の火炎に面した側の管壁にクロメルアルメル熱電対が溶接されている。測定用導線は管の中を通過して外部に引き出され、温度記録計に接続される。この温度測定点の任意の一つを自動調整器の方へ切り換えることができる。自動調整器は、それに接続された試験用鋼管の管壁温度によって、炉温を希望の範囲内に保持する(第3図)。

容器内で 110°C に加熱された燃料油は、1 atg の圧縮空気により、噴霧バーナへ送られ、うず巻弁内で空気と混合されて燃焼室に噴射される(第2図)。

II. 添加剤なしの燃料油による腐食試験

はじめに腐食の激しさを比較する基準を作らなければならない。このために燃料添加剤なしで 900 時間以上にわたる試験を行なった。試験中おおよそ 800 時間は 680~800°C の温度であった。空気加熱器に用いられる合金鋼の管 9 本が取り付けられたが、これらは AISI 347(18/11/Nb) の管 3 本、ならびに AN 11 (16/13/Nb), AISI 316 (17/12/Mo), AISI 501 (5 Cr/Mo) の管各 2 本である。

この試験の間、管の中央部はほぼ 1m の長さにわたっ



スチールショット
ブラスト後の状態
未清掃の状態
第4図 ドロマイト添加剤なしの燃料油による
試験後の試験用オーステナイト鋼管

Fig. 4. Test tubes of austenitic steel after testing with fuel oil without dolomite additive

て輻射熱と燃焼ガスにさらされていた。しかし火炎が直接管に接触することのないようにされた。これは、管が火炎に平行に置かれ火炎になでられることのない場合でも、バナジウムを含む蒸気が存在しただけで、やはり同様な侵食をこうむるか否かを明らかにしようとしたためである。燃焼室出口にそう入された管(5)は、燃料油の灰による侵食と直交流における燃焼ガスの作用とを解明するためのものである。

AISI 501 のフェライト鋼管は数百時間後火炎側へ大きく湾曲し、はなはだしくスケールを生じて、さざるとぼろぼろに砕け落ちた。

オーステナイト鋼管は 650~800°C に約 800 時間加熱したところ激しい腐食を示した(第4図)。AISI 316 鋼管の場合はぼつぼつしたスケールが生じた。これは高さが数mmで、また容易に取り去ることができた。サンドブラストしたところ、表面に 1mm に達するくぼみが現われた。AISI 347 および AN 11 鋼管の表面にも腐食の跡が見られたが、さきの AISI 316 鋼管の場合より非常にわずかな量であった。ぼつぼつしたスケールはゴースト線にそっていくらか認められた。このようにモリブデンを含んだ材料の腐食は、予想したとおりその他のものよりも激しかった。材質が同じ場合、燃焼ガスを横切るようにそう入された管は、火炎に接触しないようにたて方向に置かれた管と比較して、半分の試験時間で同等以上の腐食を示した。

試験されたすべての管について、火炎側と壁側の間には腐食の強さに関してなんら本質的な相違は見られなかった。オーステナイト鋼管の内側にはすべて均一なスケールの薄層が見られた。管に設けられた円周方向の溶接部の腐食状況は、地金のそれと一致していた。分光分析によって、表面層には場所や深さが異なってもつねにほぼ等量のバナジウムが存在していることが証明された。このことから、バナジウム化合物は気体の形で存在し、そのためにあらゆる方向から管に到達するのであると結論しなければならない。それはとにかくとして、ガス流に直交するような管の配置と比べれば腐食が少ないことは確かめられた。

III. 燃料油にドロマイトを添加した腐食試験

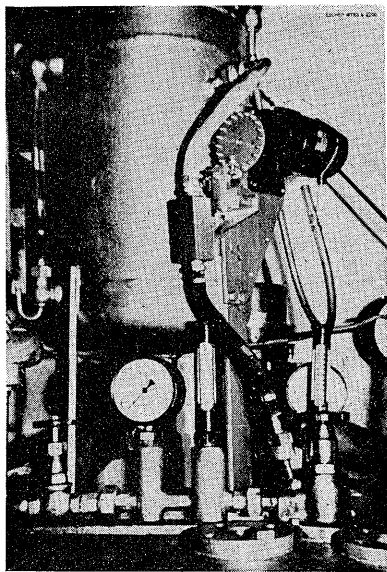
次の実験においては、燃料油ガスの腐食性成分は添加剤との反応により無害なものとした。このために、市販のドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を細かく粉碎し、パイプレータを用いて重油に 1:10 の割合で混濁させた。この混濁液は膜ポンプによりバーナ直前で重油に混和され

(第5図), ドロマイト含有率が灰分のほぼ10倍, つまり油の重量の1%になるように調合された。ドロマイトの粉末を燃焼室に直接吹き込むことは断念した。それは50g/hというわずかな添加量では, 確実な調合と供給が不可能であったためである。

ドロマイトと重油の混合物は, いったん沈澱してしまうと再び混濁させるのが非常に困難であるから, 泥状の沈澱を避けるために絶えず動揺させておかねばならなかった。同じ理由から, 混合そうから調合ポンプを経てバーナに到る配管は, きわめて短かくかつできるだけ垂直に設けられねばならなかった。

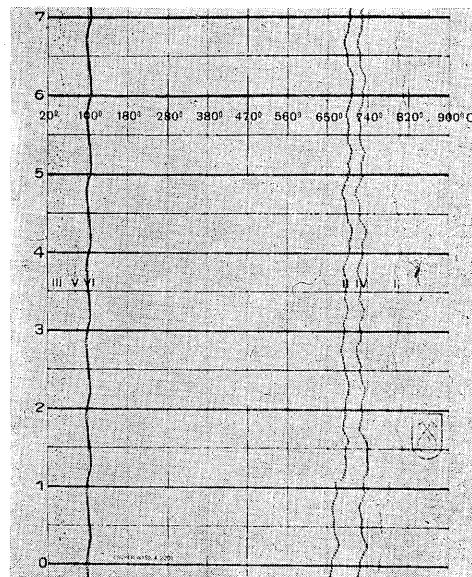
1,000時間を越える試験期間中, AISI 347, AN 11, ニモニック 75 の6本の空気加熱器用鋼管が, 実験炉内に火炎に平行と直交流形の管列としてそう入され, 650~800°Cの温度にさらされた(第6図)。第一回目の試験におけると同様, 火炎に平行に置かれた垂直試験管の配列は, 密閉サイクルガスタービン用空気加熱器の燃焼室の輻射加熱面に相当し, 後者の直交流形管列は同じく接触伝熱面に相当するよう意図された。

試験後, 管表面に明褐色ないしは暗褐色の軽微な堆積物が認められたが, これは容易に除去し得るものであった。温度が充分高かった部分では, 上述の表皮の下にいつもの黒ずんだ薄いスケール層ができていた。二三の個所においては, このスケール層は非常に薄い剥片に分か



第5図 実験炉の上に置かれた混合タンク, 調合ポンプおよび油バーナへのドロマイトの配管。バーナの左に温度計と圧力計のついた燃料配管が見える。さらにその左方に燃料温度記録のための熱電対端子がある。

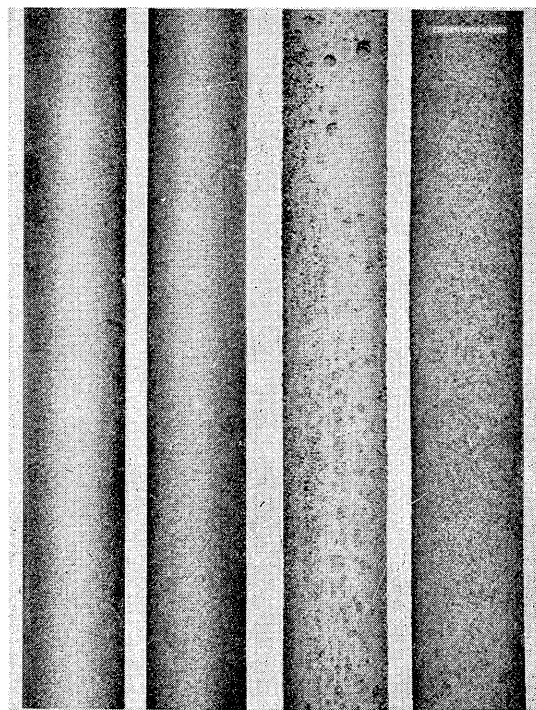
Fig. 5. Mixing vessel and dosing pump with dolomite piping to oil burner on test furnace



第6図 腐食試験中の温度記録の一部

温度測定点I, II, III: ガス流れに平行な試験用鋼管温度(測定点IIIは温度を記録していない。これは温度調整器の方に切り換えられているためである。) 温度測定点IV: ガス流れに直交する管束温度 温度測定点V, VI: バーナ直前および予熱器内の燃料温度

Fig. 6. Portion of temperature diagram during corrosion tests



第7図 試験用オーステナイト鋼管の試験後の状態
左がドロマイト添加剤を入れた場合
右が添加剤なしの場合

Fig. 7. Test tubes of austenitic steel after testing with dolomite additive (left tubes) and without additive (right tubes)

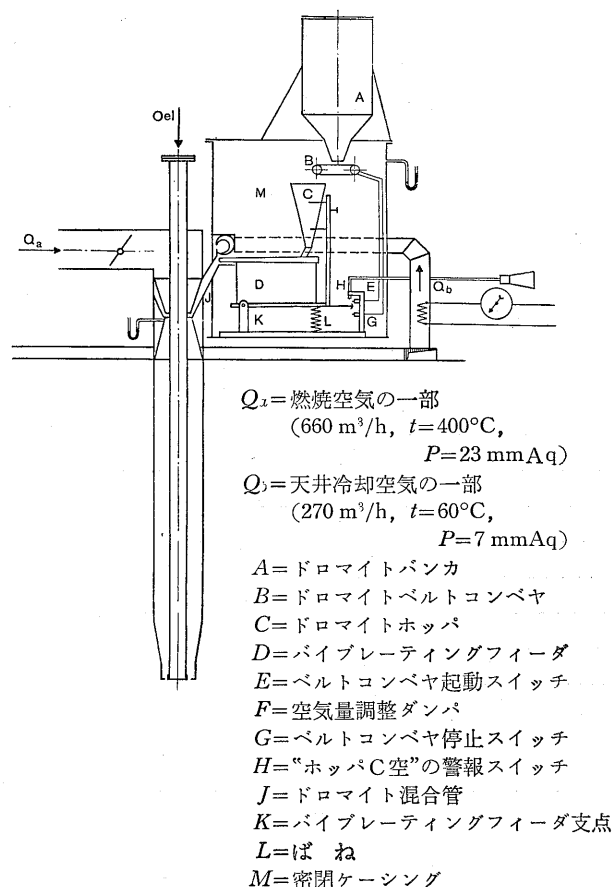
れていた。すべての管が最高温度部分で湾曲していた。管の直径は実用上変化していなかった。管をスチールショットブラストすると、その全長にわたってなめらかな腐食されない表面が現われた(第7図)。管の最高温度部分の暗褐色がかった表皮を化学分析した結果、その大部分は鉄、クロム、ニッケルであり、少量のバナジウム、カルシウム、マグネシウム、ニオブが含まれていることがわかった。

炉の内に生じた堆積物は、大量の硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムとほぼ 2% の酸化バナジウムを含有しており、特にきわめて細かい明褐色の粉末状である点に注意しなければならない。

以上の研究から、重油にドロマイトを添加することによって、バナジウムおよび硫黄を含む燃焼生成物による腐食に対する実質的な管の防御が達せられることが明らかとなった。約 1,000 時間の試験後、本質的な腐食は全く生じていないことが確認された。添加剤なしの試験における管の外見と比較していちじるしい相違がある。実験装置の故障のためしばしば数時間にわたってドロマイトの供給が中断され、また短時間ながら管壁温度が 900 °C まで上昇するような試験状況であったがゆえに、この結果はいっそう注目に価するものである。

IV. 実用規模の設備における実験

上述の実験が有望な結果をもたらしたので、次に既存の密閉サイクルガスタービン設備を、重油とドロマイト添加物を燃焼するように改造することになり、このために非常に簡単なドロマイト粉末吹き込み装置を製作した(第8図)。調合装置は空気加熱器の上方に配置されている。ドロマイトはバイブレーションフィーダを経て直接燃焼用一次空気に添加され、その量は火炉負荷に応じて変化することができる。ドロマイト粉末はバンカ A から、バイブレーションフィーダによって自動制御され



第 8 図 ドロマイト調合装置
Fig. 8. Dolomite-dosing device

るベルトコンベヤ B を経て、ホッパ C に到る。このホッパが《満》の状態であれば、バイブレーションフィーダは接点 G を開いて、その結果ベルトコンベヤは停止される。ホッパが《空》の状態であれば、接点 E が閉じられてホッパを満たす。その他に保安スイッチ H が設けられている。

(原著者 Dr. F. Arnet und C. Vredeveld)
(訳者 研究部機械研究課 小田弘夫)



＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。