

討13

ボイラおよびガスタービンにおける加速酸化とその対策

三菱重工(株) 高砂研究所

原 田 良 夫

1. まえがき

従来から重油などの残渣油を燃料とする、ボイラおよびガスタービンでは、高温部構成材料が甚しく腐食される現象が知られている。この原因は燃料中に含まれているNa, VおよびS化合物などの不純物が低融点の油灰を構成し、これが熔融状態で付着堆積した部分の材料を加速酸化させるものでユニットの運転期間が長くなるにしたがつて、腐食障害が次第に増加する傾向が見られる。また最近では排煙公害対策上から低S, 低V系の燃料が使用されているが、これに伴なつて腐食の原因となる燃料中の不純物にも大きな変化が認められる。ここでは、重油(原油)や石油プラントの残渣油を燃料とするボイラおよびガスタービンにおける加速酸化腐食の事例と当社が実施中の対策を中心として紹介する。

2. ボイラにおける加速酸化

2-1 ボイラ用燃料

加速酸化に直接影響する燃料中の腐食性不純物含有量を筆者らが昭和36年から火力発電用ボイラについて調査した1例を示すと図1の通りである。この結果によると燃料中のVは1~250 ppm as V_2O_5 , Sは0.1~3.2%の範囲にある。特に最近では排煙公害対策上から、低S燃料として原油が生焚きされる傾向にあるが、これにはV含有量の低いものもあり、V-attackに代表される加速酸化腐食は、かなり低減されることが予想される。しかし原油には海水(かん水)成分としてのNaClが多く含まれているので、Na-S-Clに起因する新しい加速酸化腐食が発生する可能性が頗る大きい。

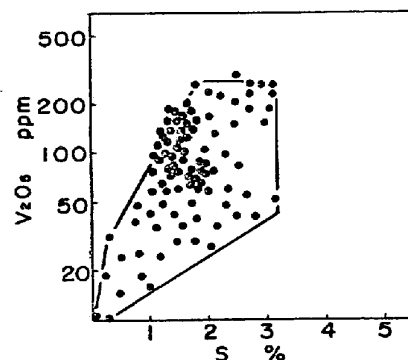
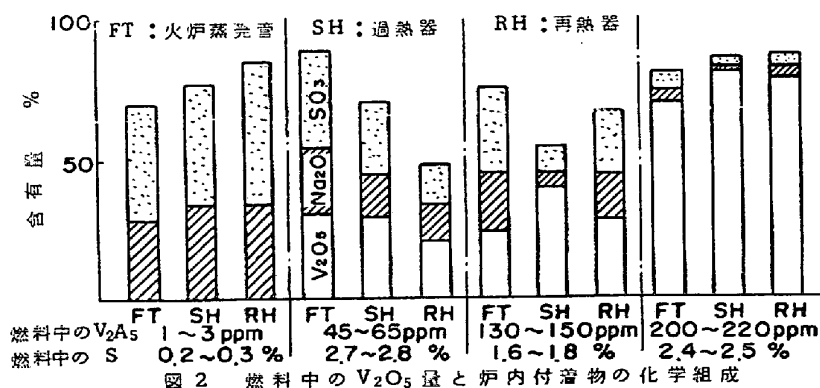
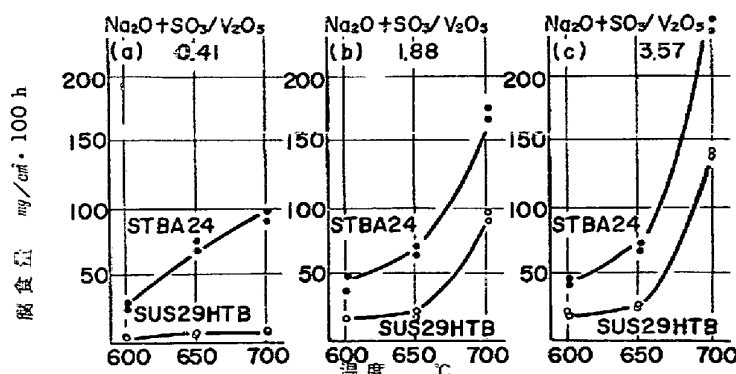


図1 ボイラ燃料中のVとS量

2-2 炉内付着物の性状

ボイラ炉内の各部に付着する油灰の化学成分は、燃料中の不純物量や被曝温度(メタル温度)によつて大きな影響を受ける。図2はVおよびS量の異なる燃料を用いたボイラの比較的温度の高い火炉蒸発管、高温過熱器、同再熱器から採取した付着物中の主要腐食性成分の割合を比較したものである。この結果から明らかのように、燃料中にVが多いほど付着物中のV量も多くなつていくとともに、付着物中に占める腐食性成分の割合が高くなつていくことがわかる。

付着物の化学成分と腐食性を調査するために、炉内から採取した付着物を用いてボイラ用鋼管材料の腐食試験を実施した結果は図3に示す通りであり、V量の多い付着物よりNa-S量の多いものほど

図2 燃料中の V_2O_5 量と炉内付着物の化学組成図3 炉内付着物の $Na_2O + SO_3 / V_2O_5$ モル比と腐食性

強い腐食性を内蔵している傾向がうかがえる。

なお付着物の融点も腐食性と極めて密接な関係にあるが、最近の付着物中には500℃前後で熔融するものがあり、この傾向はNa化合物の多い原油を燃焼するボイラ付着物によく認められる。

2-3 腐食事例

ボイラにおいて加速酸化腐食を受け易いものは、過熱器や再熱器などの蒸気温度の高い管およびこれに付属している金具類をはじめ、高温の燃焼ガスに直接曝されるバーナディフューザ、各種の吊り金具などである。金具類の焼損はボイラの運転上問題となることは少ないが、管の破損はさらに大きな事故を誘発する危険性が高いので、その対策は極めて重要である。

図4は過熱器管に取付けられていた間隔片(SCH 13)の腐食状態²⁾を示したもので、高温の重油灰によつて甚だしく腐食損耗されている。また図5は管壁温度の上昇によつて腐食が促進し、管の肉減りが顕著となつたため、内部の蒸気圧に耐えられなくなつて、噴破したステンレス鋼過熱器管(SUS 321)の外観状況を示したもので³⁾、管の表面はアバタ状となるとともに全面が黒変している状況が観察される。



図4 腐食した間隔片

一方腐食管の断面は図6に示すように、燃焼ガスが直接当る熱負荷の高い側が特に顕著な肉減りをして⁴⁾いる特徴がある。また腐食部近傍のミクロ組織を観察すると図7に示すように、結晶粒界が選択的に腐食されたものと、酸化物と硫化物層および浸炭部を生成して全面腐食の形態を示すものがあり

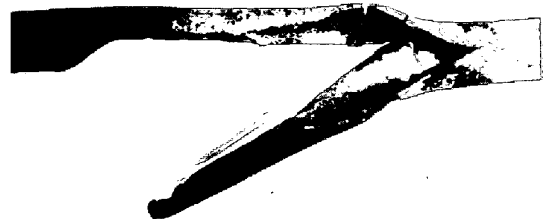


図5 腐食した過熱器管

、必ずしも一定でない。筆者の経験では、前者の腐食は長時間に亘つて緩やかな腐食が徐々に進行した場合に発生し、後者は比較的短期間に腐食が発生したときに認められることが多く、付着物の化学成分の影響は少ないようである。

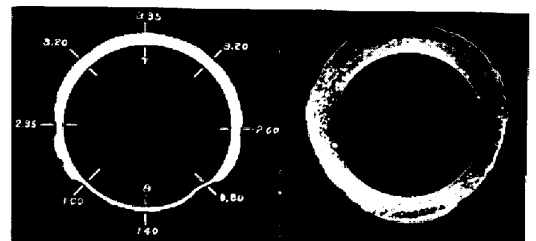
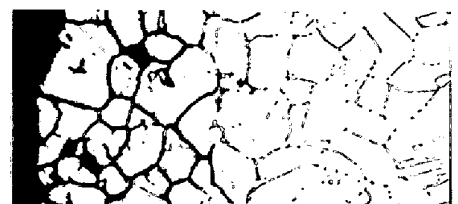


図6 腐食管の断面(左RH、右SH)

また腐食管上の付着物を分析すると表1のように、過剰のアルカリが存在し、炭酸塩が認められるなど健全管上のものと大きな相違が見られる。⁴⁾すなわち付着物中の Na_2SO_4 系化合物と管材料との腐食反応によつて、酸化物と硫化物が形成され、アルカリが遊離していることを示しており、腐食部近傍における硫化物や浸炭現象の存在に大きな影響を与えていることがうかがえる。



なお石炭や石炭と重油を混焼するボイラの高温部においても激しい腐食が発生することがある。図8は混焼ボイラの再熱器に発生した腐食管の断面を示したもので、燃焼ガスの上流側に当る管表面には赤れんが状の硬いクリンカデポジットが固着し、その直下の管壁と接触する部分には金属質のやや青色を帯びた酸化スケールの生成が認められる。⁵⁾この腐食は石炭灰中のアルカリ金属のFeあるいはAlの硫酸塩錯化合物($\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ m.p 618℃, $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ m.p 654℃など)によるもので⁶⁾腐食部には、多量の硫化物が生成する特徴がある。

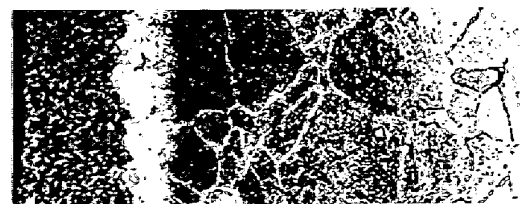


図7 腐食部のミクロ組織

表1 腐食管上の付着物成分の変化

分析項目	試料	腐食管上		健全管上	
		1	2	1	2
PH (1g/100m ² H ₂ O)		9.1	9.1	3.8	3.6
水 溶 成 分	%	42.2	44.4	48.3	52.7
全 S as SO ₃	%	19.9	17.1	25.0	27.2
全 Fe as Fe ₂ O ₃	%	13.2	13.2	9.96	6.24
全 V as V ₂ O ₅	%	30.7	31.6	32.6	31.9
全 Ni as NiO	%	3.96	4.24	5.90	7.88
全 Na as Na ₂ O	%	19.6	19.6	16.1	15.8
全 Ca as CaO	%	9.02	9.25	4.76	5.04
全 C as C	%	0.71	1.13	0.56	1.21
CO ₂	%	0.25	0.60	—	—
Mg ₂ O/SO ₃ モル比		1.32	1.48	0.83	0.75

表2 水マグ注入前後の付着物の組成

位置	分析項目	主 要 成 分 (%)					Mg/V (重量比)
		SO ₃	V ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	
燃 焼 室		8.71	70.2	7.25	0.26	6.27	<0.01
		3.62	54.4	1.95	20.6	4.59	0.41
過 熱 器	(1)	1.08	85.0	4.02	0.12	5.41	<0.01
		4.00	53.1	1.01	26.9	1.81	0.54
	(2)	4.16	69.8	4.77	0.18	7.29	<0.01
		13.0	54.8	3.08	16.9	2.80	0.33
再 熱 器		3.03	79.5	6.12	0.20	9.02	<0.01
		11.7	56.6	3.74	16.4	3.99	0.31

(注) 上段：注入前 下段：注入後

2-4 腐食対策

腐食対策として次に示すような方法が採用されている。

① 設計的検討：最も基本的なもので、設計段階において燃料の燃焼に必要な経済的な火炉構造、過熱器および再熱器の適正配置による管壁温度の策定など腐食防止要素が決定される。

② 耐食材料選定：金具類やデフューザなどにおいて、多少の材質変更や改善は試みられているが、管材料については大きな変化はなく、高温部ではCr-Mo鋼やオーステナイト系ステンレス鋼(SUS 321, 304, 316, 347)が使用されている。

③ 耐食表面処理の適用：高温部の管や金具類にCr, Alあるいはセラミックなどをコーティングしたり、Ni-Cr合金の薄板を取付ける例があるが、大部分は実験研究用のもので、ボイラ全体から見ればこの種の対策実施例は少ない。

④ 添加剤注入：Mg化合物あるいはドロマイト粉末を燃料中や火炉に直接注入することによつて、V化合物などの腐食性成分の融点を高め、腐食反応の緩和を期待するもので、最も広く採用されている。腐食性成分との反応性、油中および炉内における分散性などからMg(OH)₂がよく用いられている。表2および図9は当社が開発した12% Mg(OH)₂ホスラリーを油中に注入したボイラ炉内付着物の化学分析結果と、注入に伴う融点上昇状況を示したもので、付着物中におけるMg含有量が多くなるほど融点上昇が大きいことが観測されている。しかしX線回析などによると、高温部に付着したMgはMgOの状態で存在しているものが多く、必ずしも3MgO・V₂O₅ (m.p., 1,190℃)を形成しておらずMgOによる防食は、腐食性成分の希釈効果に負うところが多い。

3. ガスタービンにおける加速酸化

3-1 腐食事例

ガスタービンではボイラに比べ構成材料の被曝温度が高く、かつ高速回転体であるため、燃焼器やタービン翼材にはクリーブ破断強さ、熱疲れ強さなどの高温強度とともにすぐれた高温耐食性が要求されており、現実には各種のNi基やCo基合金が使用されている。タービン翼で最も腐食され易いのは、被曝温度が高い第1段静翼とその直下に位置し高速回転で運動する第1段動翼であり、場合によつては2段以降の翼にも顕著な腐食が発生することもある。

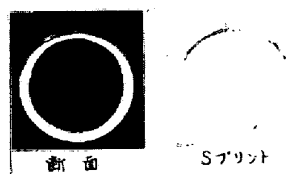


図8 混焼ボイラ管の腐食

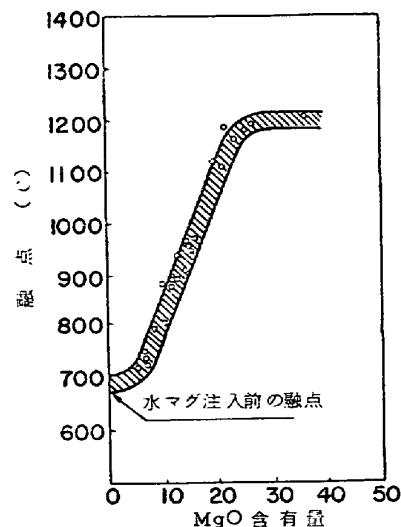


図9 マグネシウム含有量と融点の関係

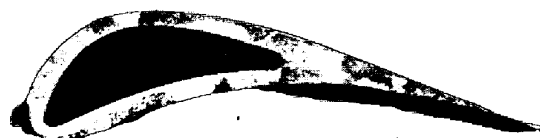


図10 Inconel 713 C製静翼断面

以下の腐食事例は、主としてS 2～3%、V 2～5 ppm、Na 1 ppmの石油プラントの残渣油を燃焼したガスタービン（タービン入口設計温度732℃、出力12 Mw）のものである。⁸⁾

図10はInconel 713 C製の第1段静翼の断面を示したもので僅か2,800 hの運転によつて、Leading Edgeと腹部のTrealing部に翼基材が盛上つたように腐食している。また図11はU-500製の静翼を示したもので、Cr量がかなり多いにも拘らず、極めて激しい腐食が発生し、すでに脱落しているものもある。図12は第1段動翼の腐食状況を示したもので、全面に腐食生成物が付着しこれが剝離脱落しながら腐食が進行している。

3-2 腐食対策

燃料灰のタービン翼への付着およびその腐食性を軽減することを目的として、燃料水洗（Na化合物の除去）とMgあるいはSi系添加剤の注入が行なわれている。しかしこの方法では、水洗設備費運転経費などを要す他、タービン出力の低下があるので問題が多い。

この点タービン翼に対するCr、Alなどの耐熱耐食性金属の表面処理は、処理法が適確であればすぐれた効果が期待でき実用的である。図13、図14はCr浸透処理を施した第1段動静翼の外観状況を示したもので、25,000 hの運転にも十分耐えた実績がある。運転時間と動翼の腐食量との関係を示すと図15の通りで、Cr浸透処理を施したものは、長時間運転でもほとんど腐食されていない。以上のような一連の経験から、静翼のように、負荷応力が低く、Cr浸透処理によつて耐食性が向上する場合には、高温強度が許される限り、比較的低級な材料でも十分使用に耐えることが判明している。

4. あとがき

主として重質油を燃料とするボイラおよびガスタービンにおける加速酸化事例と実用中の対策について述べた。本文でも紹介したように、最近の燃料は経済的な立場もさることながら、環境保全の見地から選択される傾向があり、従来にも増して一層燃料が多様化する傾向にある。このため腐食現象や障害の程度にも大きな変化があらわれる可能性が強いので、これらに対処し得る腐食対策の確立が望まれている。

参 考 文 献

- 1) 原田, 梶野; 学振第123委員会研究報告 Vol. 10 No. 2 (1969) 305
- 2) 原田, 梶野; 学振第123委員会研究報告 Vol. 10 No. 2 (1969) 305
- 3) Y. Shiojima; Mitsubishi Technical Bulletin No. 84 (1973)
- 4) 原田; 学振第123委員会研究報告 Vol. 12 No. 3 (1971) 327
- 5) 栄, 原田, 田中; 学振第123委員会研究報告 Vol. 10 No. 1 (1969) 89
- 6) W. Nelson; Trans ASME Vol. 82 Series A, (1960) 194
- 7) 原田, 梶野; 防食技術 Vol. 19 No. 4 (1970) 183
- 8) Y. Sakae, Y. Harada; Tokyo Joint International Gas Turbine Conf. JSME 29 (1971)



図11 U-500静翼の腐食



図12 Inconel 700動翼の腐食



図13 Cr浸透翼の外観(中央)

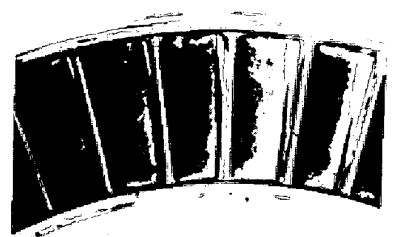


図14 Cr浸透静翼 LCN-155

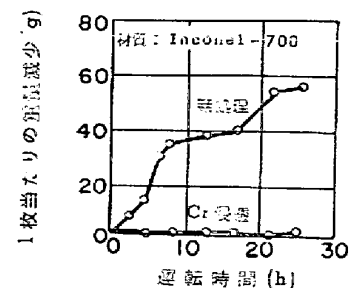


図15 Cr浸透翼の耐食性