

火力プラント排ガスの測定と挙動

Measurement and Behavior of Exhaust Gas in Power Plant

酒 井 馨*
Kaoru Sakai

水 庭 文 雄**
Fumio Mizuniwa

林 安 治***
Yasuji Hayashi

要 旨

火力プラント排ガスを清浄にするため脱硫装置や電気集塵(しゅうじん)器の開発が進められているが、そのために信頼度の高い各種成分の分析方法が要求される。ここでは、主として化学分析方法により、 $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ 、 SO_3 、 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 、 H_2O などの成分の分析方法の検討を行ない、精度の向上をはかった経緯を述べるとともに、それらの測定方法や露点計を用いて、実プラントで測定した結果の概要ならびに、そのような挙動について若干の考察を行なった。

1. 緒 言

重油燃焼排ガス中には、通常 SO_2 、 SO_3 、 CO_2 、 CO 、 NO_x 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、タール分などが煤煙(ばいえん)とともに含まれている。

本報では、主として火力プラントにおける浄化装置を開発するにあたって、装置の特性試験を行なうための分析方法を検討し、その信頼度を高めるとともに、実プラントでのデータについても若干の考察を試みることにした。

2. イオウ酸化物の生成とその測定

2.1 イオウ酸化物の生成

燃料中のイオウ化合物には種々の構造のものがあるが、燃焼によってほとんど全部が SO_2 となり、この一部分が SO_3 に転化する。一般に、2~5 wt. % S を含有する C 重油が用いられるが、燃焼して、 SO_2 としては 0.05~0.4 vol. %、 SO_3 としては SO_2 の 0.1~5% の濃度範囲で計測されることが多い。

SO_2 から SO_3 への転化については、いろいろの説があるが、大別すると、次の二者に分けられる⁽¹⁾。

- (1) 触媒表面での分子状酸素と SO_2 との反応。
- (2) 火炎で生成した原子状酸素と SO_2 との反応。

2.1.1 触 媒 説

ボイラ運転の際、分子状酸素(通常、過剰空気であらわす。)と SO_3 生成量との関係については、数多くの実験データが発表され⁽²⁾、いずれもばらつきは大きい、傾向としては、過剰空気の増加とともに SO_3 生成量も増加している。図1に Barrett の実験例を示す⁽²⁾。 SO_3 生成の際の化学平衡式において、

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

平衡定数 (K_p) の温度変化は、Bodenstein 氏ら⁽³⁾によれば

$$\log K_p = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \log T - 6.747 \quad \dots\dots\dots (2)$$

であらわされる。Macfarlane 氏⁽⁴⁾が実プラントの煙道各部で計測した温度と過剰空気と SO_2 分析値、および上式(2)から、 SO_3 転化率の平衡曲線を求めると、図2の実線のようなになる。完全に平衡状態に達するだけの十分な反応時間が与えられ、しかもほかに要因がないならば、 SO_3 濃度はこのような変化を示すであろうが、Hedley 氏⁽¹⁾が実プラントで測定したところでは点線のような挙動が、われわれの測定結果では破線のような挙動がみられる。このような傾向を示す理由は次のように説明される。

燃料中の灰分には、一般に V, Fe, Na, Ca, Ni, Si, Al などの

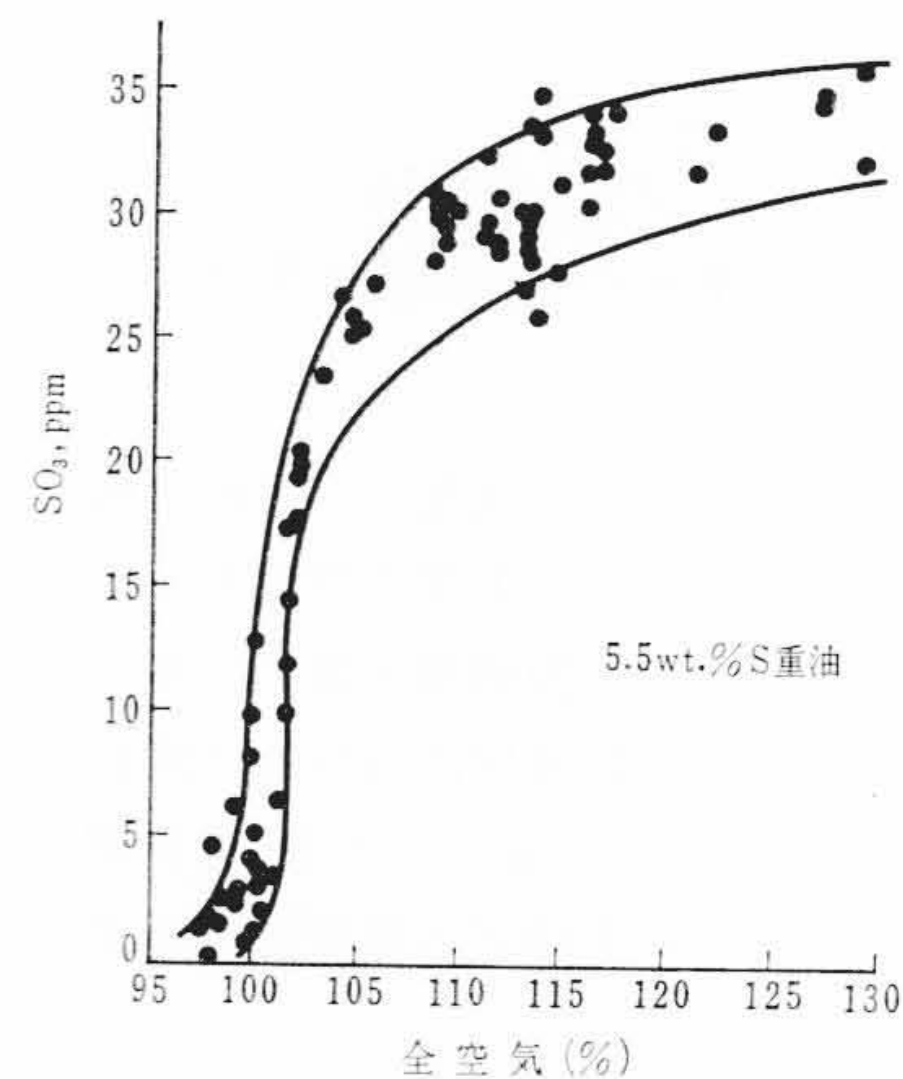


図1 SO_3 生成と空気量との関係

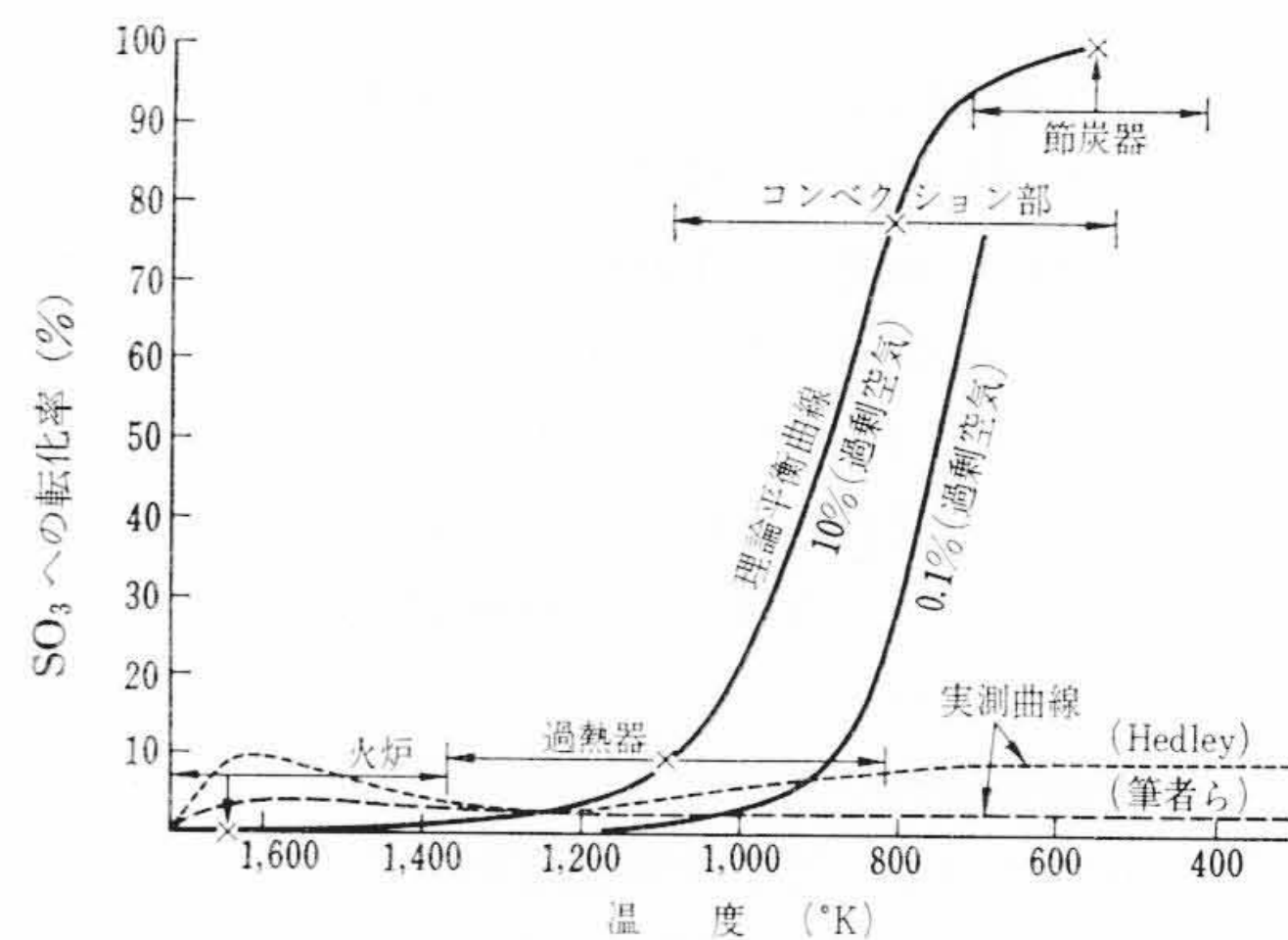


図2 ボイラの SO_3 生成挙動

化合物が存在し、その触媒作用により、火炉内で SO_3 が瞬間的に生成される。ところが、燃料に混在する灰分のうち、特に塩基性酸化物は SO_3 と次第に反応するであろうし、また未燃カーボンがあれば SO_3 はそれに吸着されるであろう。このほかに、燃料中に少量混在する硫酸塩が火炉で瞬間的に熱分解して SO_3 を生じ、低温部で再び結合することも考えられる⁽⁵⁾。また、Mackowsky 氏⁽⁶⁾は石炭混焼のとき、混入する黄鉄鉱 (FeS_2) の酸化でまず SO_2 が生成し、さらに黄鉄鉱分解物 (FeS) を核として低温部で SO_3 が生成するとしている。このほかに低温部での空気もれで成分の希釈もおこる。以上のような各種の原因が統合されて、ガス状の SO_3 の濃度が図2の2種の実測曲線のような挙動をとることは十分ありうる。

一方、 NO_x による触媒酸化説を鉛室硫酸合成から推論する人もある⁽⁷⁾。すなわち、

* 日立製作所日立研究所 理学博士

** 日立製作所日立研究所

*** バブコック日立株式会社呉研究所

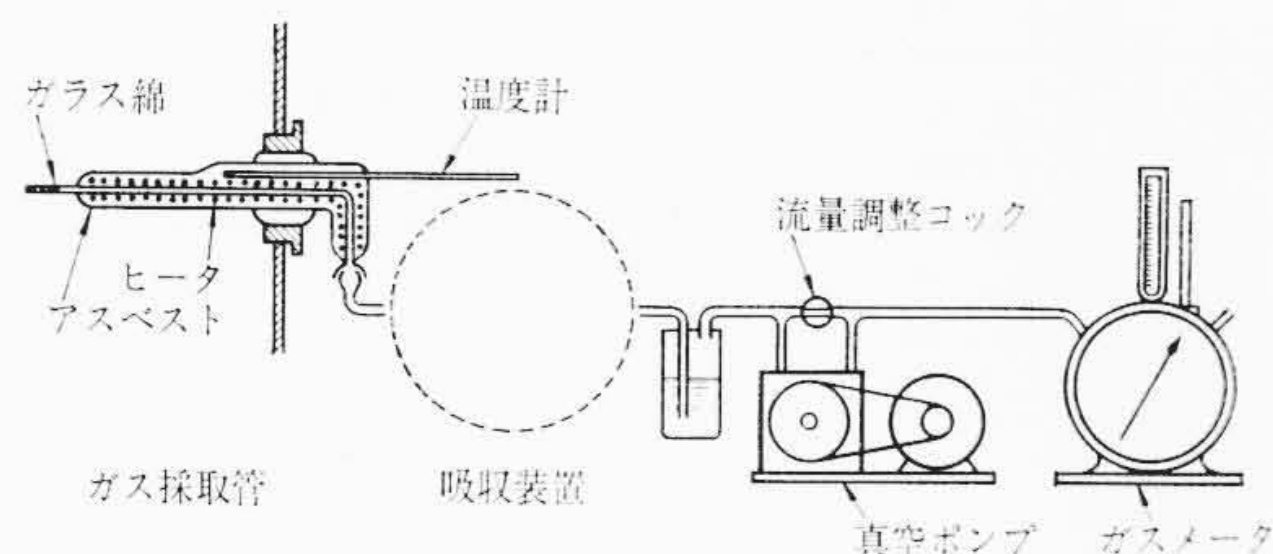


図3 真空ポンプ式サンプリング系



なる反応は600℃以下で右に進行するが、火炉や過熱器のような高温部では、逆に左に進行する⁽⁸⁾。この考え方も図2の実測曲線の点線の挙動を一部裏付けている。以上のほかに、CO₂がSO₃生成に寄与するとする考えもある⁽⁹⁾。

2.1.2 火炎説⁽¹⁾

これには、オゾン仲介説、活性二酸化炭素仲介説などがみられるが、結果的には火炎の紫外線で原子状酸素が生成し、これが



となるとする。ここに*は励起状態を示し、Mはなんらかのコロイド状物質を示す。この反応でSO₃は瞬間的(約0.03秒といわれる。)に最高濃度となり、以後はCOやその他の共存物質により、次第にSO₂に還元され減少すると考える。この考えも図2の実測曲線(破線)の傾向を説明する。

以上、触媒説と火炎説とはボイラの構造や燃焼条件によって、寄与する割合も異なると考えられるが、いずれにしても、このような各種の推論が許されていることは、燃焼機構がきわめて複雑なためでもあるが、一方、計測データ自体の大きなばらつきにも原因がある訳で、より定量的推論を可能ならしめるためにも、次のような分析方法の改良が必要となる。

2.2 全イオウ酸化物の分析

JIS法⁽¹⁰⁾、福井法⁽¹¹⁾を参照し、過酸化水素水酸化吸収法によりSO₂+SO₃を求めた。この際、SO₂のみを求めるときは、後述のSO₃分析法で求めたSO₃量を差し引けばよい。本報では、SO₂+SO₃の分析精度の向上のために、CO₂、NO_xの妨害対策、分析方法の比較などを行なった。

2.2.1 サンプリング

図3において、ガス採取管では、内径8φ、長さ1m以上の石英または硬質ガラス管にガラススリーブで被覆したニクロム線を巻き、その上をアスベストテープで保護し、採取口に固定し、200~250℃に保温する。これを図5の吸収管に連結して、図3の真空ポンプ吸引(ガス流速1 l/min)か、図4のサクシヨンビン吸引(ガス流速1 l/min)を行なった。試料量10 l以上では真空ポンプ式、以下ではサクシヨンビン式とし、吸収管には3%過酸化水素水(75 ml)を吸収液として入れた。

2.2.2 定量操作

操作の簡便な容量分析のうち、次の中和法⁽¹⁰⁾、トリン法⁽¹⁰⁾、アルセナゾⅢ法⁽¹¹⁾を比較検討した。定量操作はつぎのようである。

(A) 改良中和法

試料溶液[2~3分煮沸して溶解しているCO₂を除き、流水で室温に冷却する。]に混合指示薬を3~5滴加え、N/20水酸化ナトリウムで滴定し、変色点(紫から緑)を終点とし、(D)の計算から濃度を求める。ここに、〔〕内は、後述の検討の結果、改良した操作である。

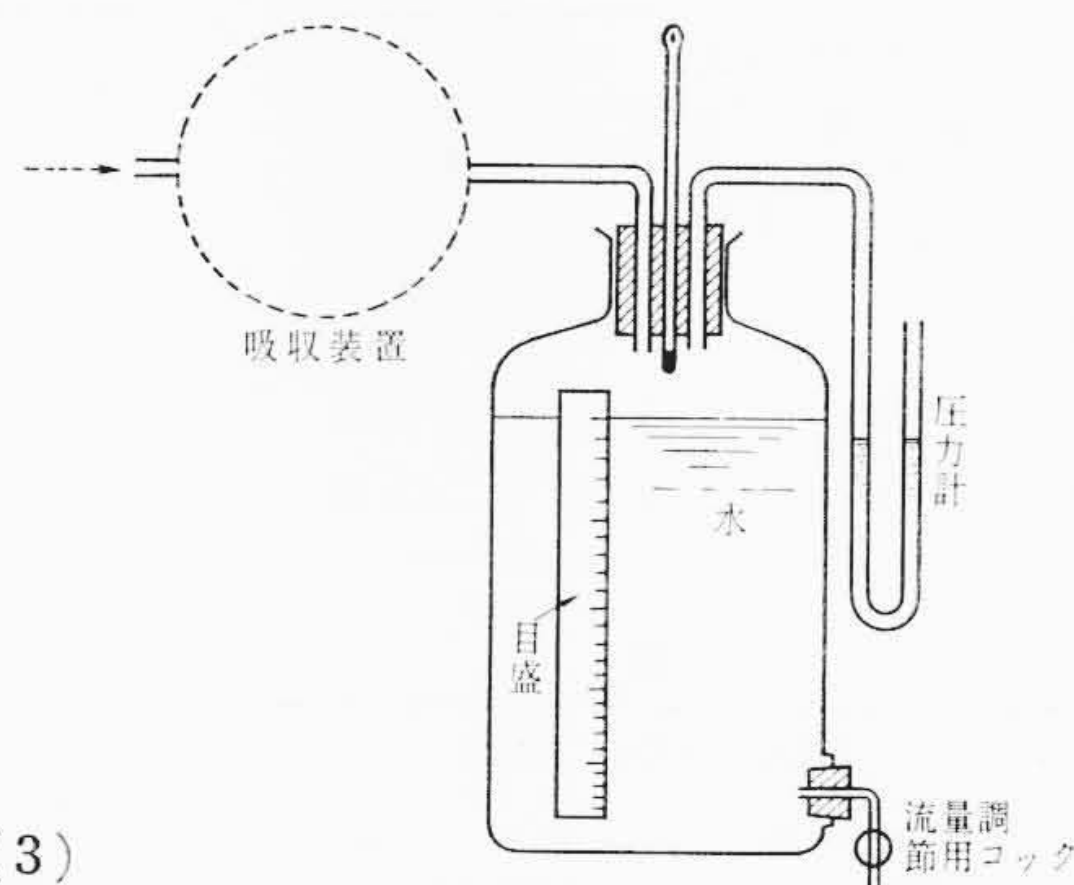


図4 サクシヨンビン式サンプリング系

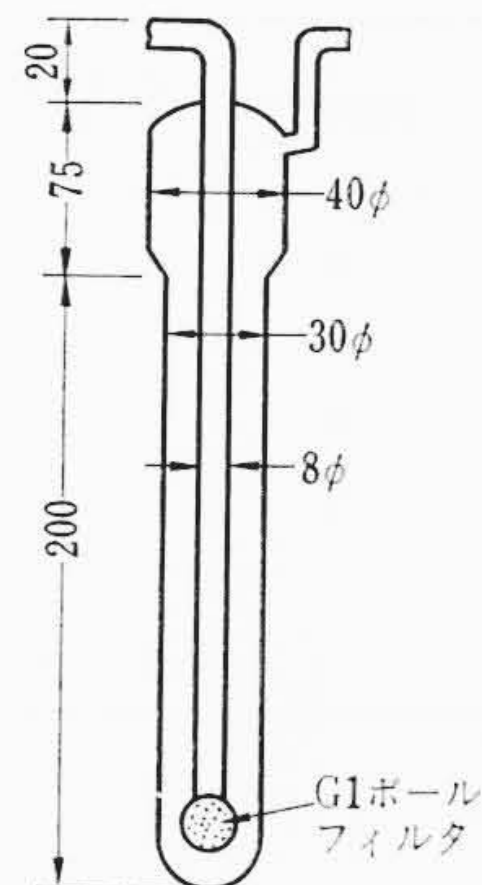


図5 吸収管

(B) トリン法

試料溶液の一部を正確に分取し、その4倍容のイソプロピルアルコールと、氷酢酸1 ml、トリン指示薬2~3滴を加え、N/50塩化バリウムで1分間以上橙赤色を呈するまで滴定し、(D)の計算で濃度を求める。

(C) アルセナゾⅢ法

トリン法のトリン指示薬の代わりにアルセナゾⅢ指示薬3滴を用いることと、滴定液に0.01 N 酢酸バリウムを用いること、終点で青色を呈することが相違する。

(D) 計算方法

下記の式により乾燥ガス中のSO₂+SO₃ (ppm)を計算した。

$$C_{\text{SO}_x, \text{ppm}} = \frac{1/D \cdot (a+b) f \times \alpha \times 1,000}{V \times \left(\frac{273}{273+t} \times \frac{P}{760} \right) \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{760} \right)} \quad \dots\dots (7)$$

ここに、C_{SO_x, ppm}: 全イオウ酸化物濃度 (ppm)

D: 分取比

a: 滴定液消費量 (ml)

b: 空試験での滴定液消費量 (ml)

f: 滴定液の力価

α: イオウ酸化物 (mg) の容量への変換係数

V: 試料ガス量 (l)

t: ガス温度 (℃)

P: ガス圧力 (mmHg)

P_{H₂O}: t℃での水蒸気圧 (mmHg)

2.2.3 酸性ガス共存による妨害除去と分析方法の比較

煙道排ガス中には通常12~16 vol. %のCO₂があり、また、数百ppmのNO_xも存在する。2.2.1のようなサンプリング操作でSO₂を吸収すれば、硫酸としてはせいぜい0.02Nの濃度であり、これに溶解平衡に近いCO₂が溶存する。JIS法により分析すると、CO₂は常にほぼ230 ppmと一定であった。したがって、改良前の中和法を用いれば、全イオウ酸化物の定量でCO₂共存の影響によりトリン法やアルセナゾⅢ法より高値を示すことになる。脱硫装置の特性試験のような場合、脱硫後のCO₂/SO₂は脱硫前のそれに比べて著しく大きく、CO₂の共存による誤差は大きい。このような誤差を避けるため、通気法(7分)と煮沸法(2~3分)により、CO₂の除去をはかったところ、表1のように、煮沸法が良好な結果を示した。この改良中和法とトリン法とを比較したところ、表2のようにCO₂の妨害は除去されたが、NO₃'の共存により、約5 ppm高値を占める。NO_xは吸収液中で硝酸として残存することとなり、改良中和法でもその影響を受ける。このことはGriess-Romijn硝酸根分析法によっても確認された。これの妨害除去対策は困難であるので、誤差1%以下を目標とし、イオウ酸化物濃

表 1 CO ₂ の妨害除去の検討						
No.	採取個所	吸 引 量 (<i>l</i>)	方 法	N/20 NaOH 消費量 (ml)		
				吸 収 管 1 本 目	吸 収 管 2 本 目	吸 収 管 4 本 目
1	a	5	通 気	8.75	0.06	0.06
2	a	5	煮 沸	8.64	<0.03	<0.03
3	b	20	通 気	1.80	0.06	0.05
4	b	20	煮 沸	1.65	<0.03	<0.03

表 2 改良中和法とトリン法との比較				
No.	採取個所	吸 引 量 (<i>l</i>)	SO ₂ +SO ₂ (ppm)	
			中 和 法	ト リ ン 法
1	a	9.7	1,165	1,152
2	a	9.7	1,125	1,114
3	a	9.7	1,132	1,026
4	a	9.7	968	961
5	b	36.0	66.7	62.6
6	b	36.0	144	135
7	b	36.0	222	220
8	b	36.0	252	244

度 500 ppm 以上のときは改良中和法を適用し、それ以下ではトリン法かアルセナゾⅢ法を適用することとした。なお、トリン法とアルセナゾⅢ法とは、SO₂ 濃度の多寡にかかわらず、定量値はよく一致するが、いずれも変色点の識別が困難であるからたとえば分光光度計に自動光度滴定装置を付設して用いるなどの対策が望ましい。

2.3 三酸化イオウの分析

2.3.1 分 析 操 作

SO₃ のサンプリングには Flint 氏ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾ が行なった方式に若干のくふうをして、図 3, 4 の吸引方式および吸収法とミスト法などを併用し、次の検討を行なった。すなわち、SO₃ の標準的な吸収法としては、図 5 でボールフィルタを除いた15φの吸収管2本にイソプロピルアルコール(80%)をおのおの 12 ml ずつ入れてSO₃ を吸収し、のこる SO₃ を G4 ガラスフィルタ 1 個で捕集する方式(吸収法とよぶ)をとった。滴定分析の前に、吸収管をはずして、窒素ガスを 1 l/min の速度で 15~20 分通気し、溶存 SO₂ を除去した。SO₃ の簡便な捕集法としては、図 6 のような装置を用いた。この方式では(ミスト法とよぶ) G4 ガラスフィルタと蛇管(約 120 cm)を接続し、80±5℃ に保温し、SO₃ を露点以下にしても蛇管壁に付着しない程度のミストとし、G4 ガラスフィルタで SO₃ を捕集している。吸収法、ミスト法ともに吸引速度は 1 l/min、採取量は 20 l としている。なおミスト法で、定量操作時の洗浄液にはイソプロピルアルコール(80%)を用いた。

定量操作は 2.2.2(B) のトリン法によった。

2.3.2 吸収法の検討

(A) SO₃ 捕集効率の検討

イソプロピルアルコールによる吸収のみでよいか、G4 フィルタを必要とするかを確認するため、図 7 のような SO₃ 発生装置を組み立てて検討した。この実験に用いた SO₃ は日曹サルファンで、安定化した試薬であるが、取り扱いには特に注意した。その結果は表 3 にみられるように、吸収管(2 本)から約 70%、フィルタから約 30% の SO₃ が検出され、その比率はガスの吸引速度やボールフィルタ式吸収管によりほとんど差がみられないこと、完全捕集には G4 フィルタが必要なことを知った。

(B) NO_x 共存下の SO₂ の酸化の検討

2.1.1 に述べたように、高温部では NO_x により SO₂ が SO₃ に酸化される可能性は低い、600℃ 以下の低温部になるとその可能性があるとして、サンプリングの過程にお

表 3 SO ₃ の 捕 集 率					
No.	サンプリング 条 件	全 SO ₃ (ppm)	SO ₃ の 捕 集 率 (%)		
			吸収管 1 本目	吸収管 2 本目	フ ィ ル タ
1	吸 収 管 10 l / 30 min	23	67	3	30
		25	74	3	23
		82	64	7	29
		84	66	6	28
		93	72	5	23
	平 均		68	5	27
2	吸 収 管 10 l / 60 min	41	68	7	25
		41	67	3	30
		73	60	5	35
		112	64	6	30
		290	58	16	26
	平 均		64	7	29
3	吸 収 管* 10 l / 30 min	42	70	10	20
		37	64	8	28
		26	66	10	24
		34	64	5	31
	平 均		66	8	26

* 図 5 の吸収管を用いた。

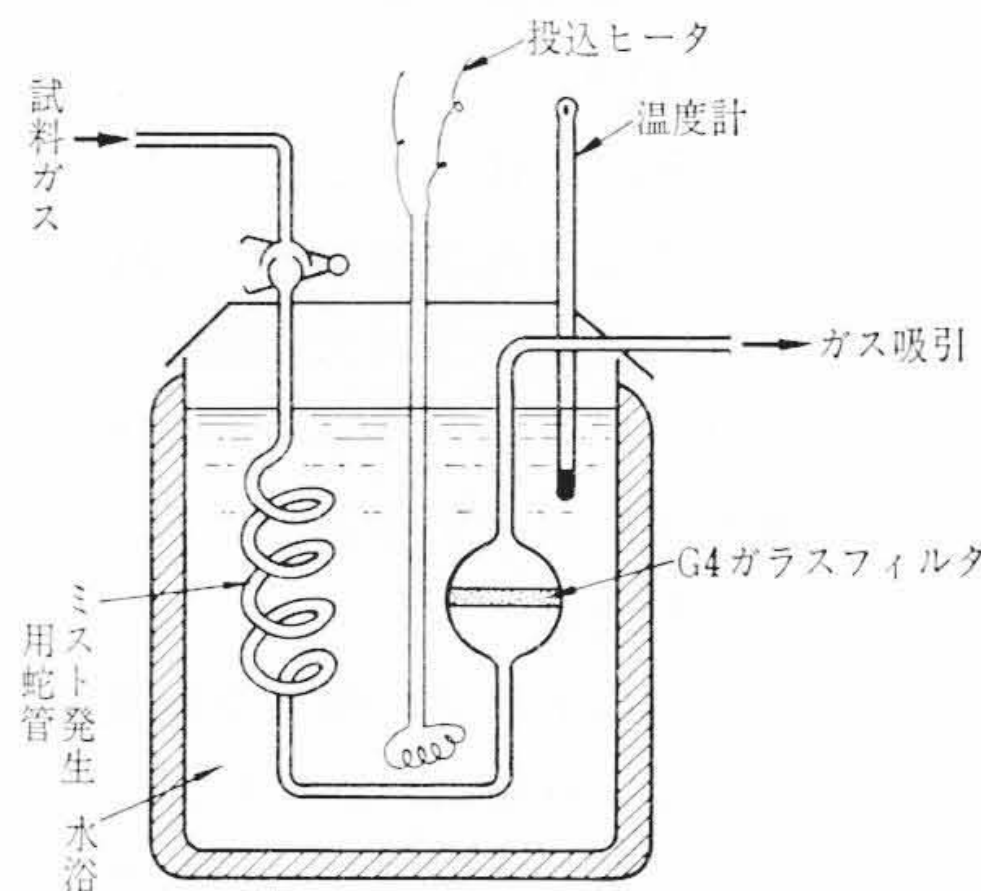


図 6 ミスト法における SO₃ の捕集装置

いてもその可能性が考えられるので、図 8 のような模擬煙道ガス発生装置(ただし CO₂, H₂O, ダストは混入せず)を組み立てて、NO₂, SO₂ 共存下での SO₃ 生成状況を検討した。NO₂ は NO ボンベから一定量採取し、空気酸化したのち、一定流速で送った。その際サンプリングは 10 l を 30 分で吸引している。表 4 はその結果で、測定条件は SO₂ を 2,000 ppm に保ち、NO₂ を 0~1,500 ppm に増加して SO₃ を定量し、SO₃ 濃度の増加を測定したものである。この実験にあたって、吸収管には SO₃ が検出されたが、フィルタには検出されなかった。表 4 において、排ガス中に通常 NO₂ が 300~500 ppm、SO₂ が約 2,000 ppm 存在しているとして、SO₂ から SO₃ への転化は 1.5 ppm 程度となり、分析値に悪影響を与えるほどではないことを確認するとともに、NO₂ の増加とともに SO₃ が増加する傾向がみられることから、2.2.1 における NO_x 触媒説⁽⁷⁾ の可能性も認めることができた。

(C) 吸収液中の SO₂ の影響

吸収法では一般に SO₂ が吸収液に溶解して正誤差を与える。しかし、次の検討と対策により防止できた。すなわち、空気予熱器出口で試料ガス 100 l を吸引し、試料液を調製後、これを 5 等分し、N₂ ガスを 1 l/min の流速で通気させ、通気時間と SO₂ 除去効果を調べたところ、15 分以上の通気で一定値を得たので、以後の操作は 15 分間窒素通気とした。

2.3.3 ミスト法の検討と吸収法との比較

ミスト法により、SO₃ がフィルタに完全に捕集されるか、フィルタの特性のばらつきはないか、蛇管の形状の影響はないか、フィルタ上で SO₂ から SO₃ への転化はないかなどの問題について

表4 NO₂ 共存による SO₂ の SO₃ への転化

No.	NO ₂ (ppm)	SO ₂ (ppm)	N/50 BaCl ₂ 消費量 (ml)			SO ₃ (ppm)
			吸 収 管 1 本 目	吸 収 管 2 本 目	G 4 フィルタ	
1	0	2,000	0.03	0.03	0	1.3
2	500	2,000	0.09	0.03	0	2.8
3	1,000	2,000	0.11	0.05	0	3.6
4	1,500	2,000	0.33	0.11	0	9.7

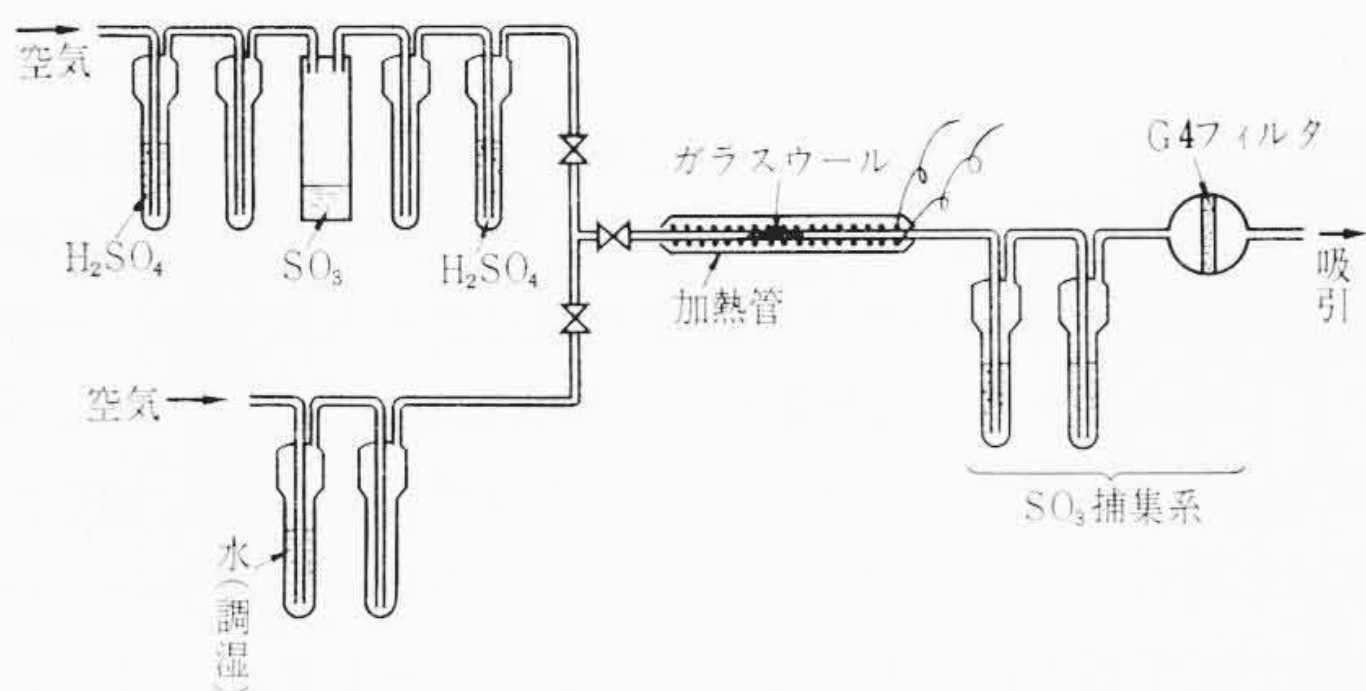


図7 SO₃ の発生装置

検討した。その結果、フィルタの材質や工作が良好で、使用前に十分洗浄乾燥と無塵保管がなされているときは、良好な値を得た。蛇管の長さは生成するミストの性状に大きく影響するが、120cmの蛇管を用いたとき吸収法とよく一致し、ばらつきも少なかった。図9はA発電所で行なったミスト法と吸収法との比較データである。なお、煙道ガス中のSO₂は、サンプリング時にSO₃へ酸化する可能性があると考え、排ガス中のSO₃をミスト法で完全に捕集してのち、再び250℃に加熱して、吸収法やミスト法でSO₃を検討したが、いずれも、0.1 ppm以下であって、この影響は無視できることを確認した。以上の検討から、吸収法は標準法として推奨でき、ミスト法は吸収法と比較検討後に用いるならば、簡便法として使用に耐えらるゝと考える。

3. 窒素酸化物の生成とその測定

ボイラの高圧燃焼部では、燃料中の窒素化合物や空気中または溶存する分子状窒素と酸素とが反応してNOを生成し、これが600℃以下で酸素と反応して一部はNO₂になり、2.1.1のようにSO₃生成の触媒的役割を果たすものもある。したがって煙道ガス中の窒素酸化物は、サンプリング時にNO+NO₂の形となっている。

NO+NO₂の化学分析にはいくつかの方法が提案されている⁽¹⁴⁾が、いずれもSO₂共存下で負の誤差を生ずる点の対策がないので、次の検討をした。

図10は用いた試料採取器で、あらかじめ、吸収管(0.3% H₂O₂を入れてある)を用いて、SO₂を酸化吸収除去してのち、試料の一定量を取り、0.1N水酸化ナトリウム溶液20 ml、空気約50 mlを加え、5分間激しく振とうして(NO+NO₂)を吸収する。ときどき振り混ぜながら2時間放置し、再び5分間振とうしてのち、吸収液を取り出す。この液に塩酸(1N)2 ml、スルファニルアミド溶液1 ml、ナフチルエチレンジアミン溶液1 mlを加えてよく振り混ぜ、水で全量を50 mlとする。約30分間放置後、540 mμ付近の吸光度を測定し、NO₂'量(W mg)を求め、次式から、乾燥ガス中のNO+NO₂濃度を求める。

$$C_{NOx, ppm} = \frac{0.9736 \times W \times 10^3}{V \times \left(\frac{273}{273+t} \cdot \frac{P}{760} \right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{760} \right)} \quad \dots\dots (8)$$

この分析方法にしたがってSO₂を除去したものと、否とでは、表5のように大きく相違しており、改良の効果がみられる。

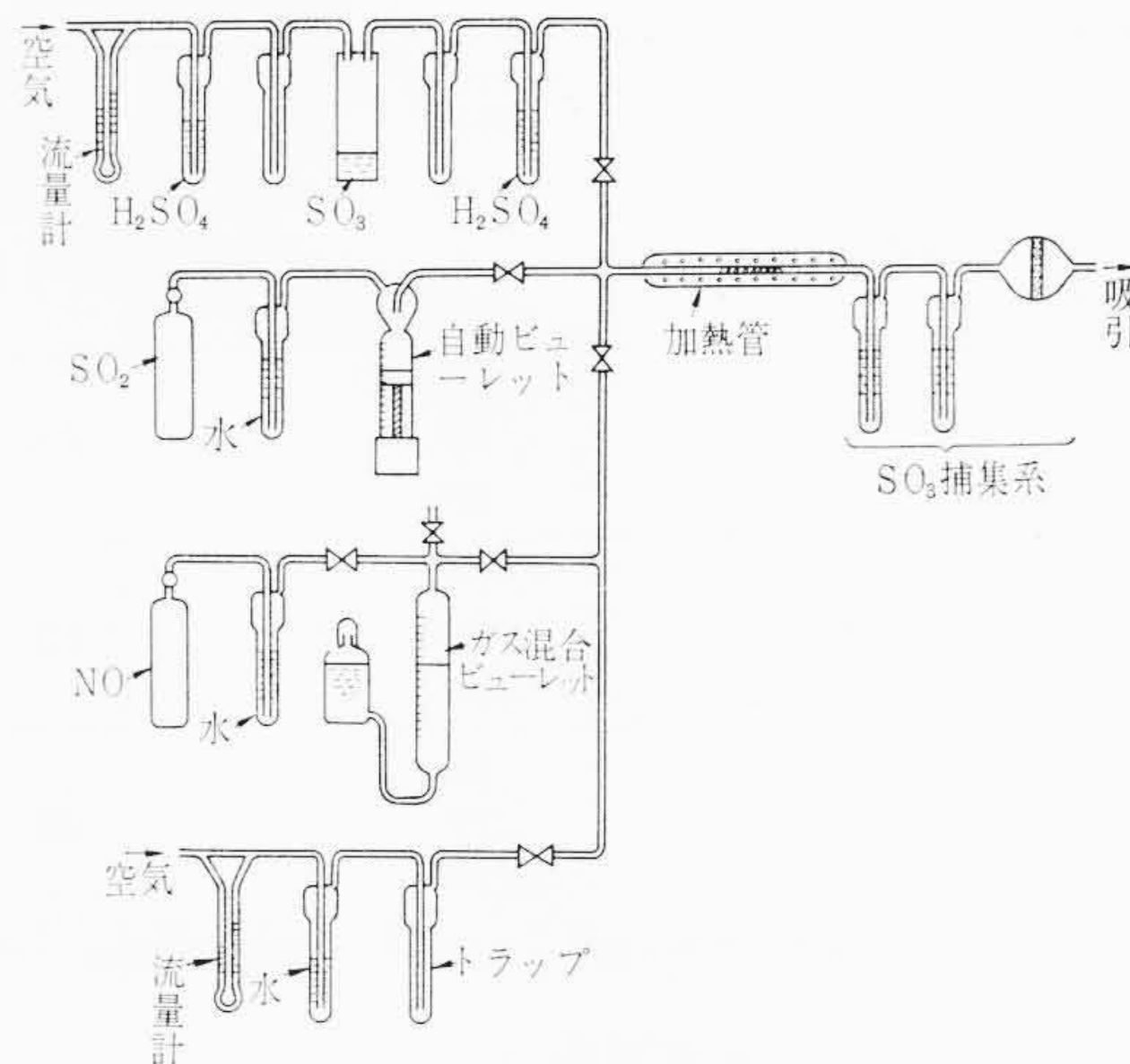


図8 模擬煙道ガス発生装置

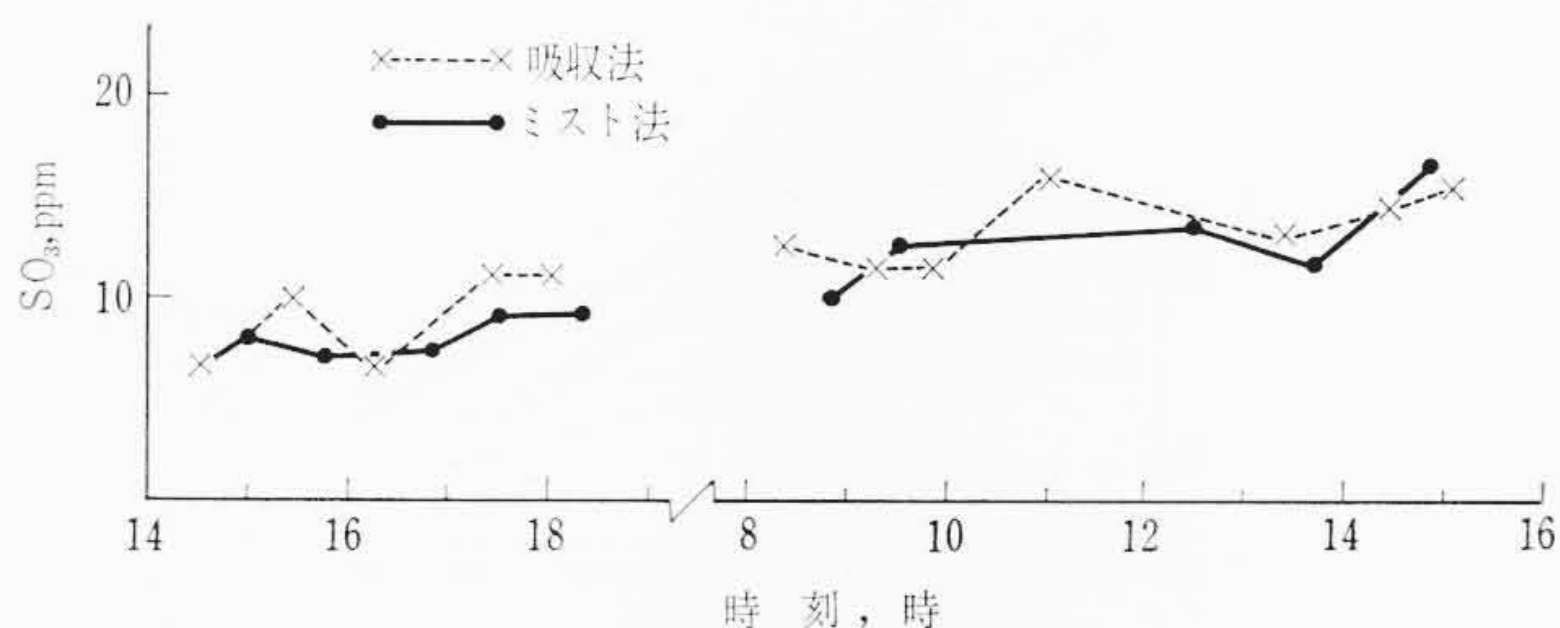


図9 吸収法とミスト法との比較 (A発電所, 空気予熱器出口)

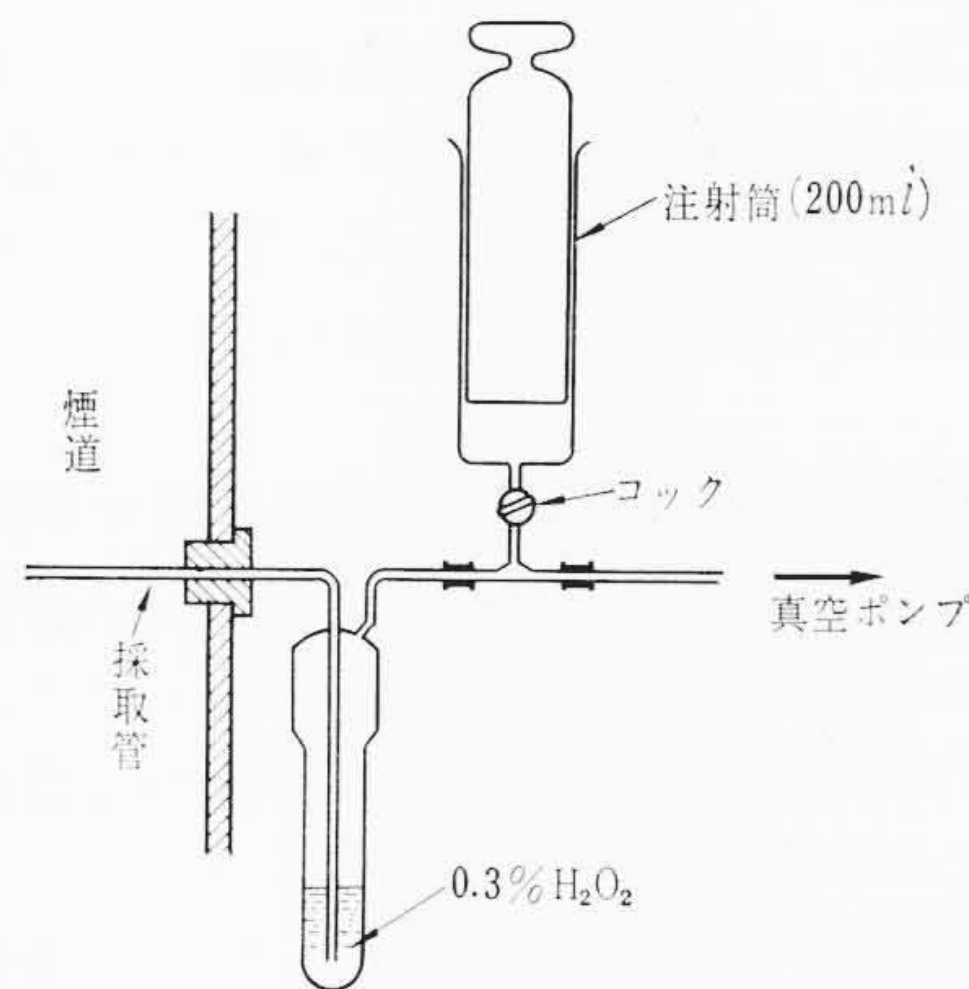


図10 NO_x 分析用サンプリング

4. その他の成分

煙道ガス中には、上述のSO₂, SO₃, NO, NO₂のほかに、CO₂, CO, O₂, N₂, H₂Oなどが存在し、そのうち、CO₂, CO, O₂, N₂はオルザット法で計測される。また、水分は次のように測定される。

測定原理は吸収管(U字管使用)に過塩素酸マグネシウムMg(ClO₄)₂を15~20 g充てんし、図3または図4の吸収装置部に連結し、一定容量の試料ガスを吸引したときの吸収管の重量増加(W g)から、次式により乾燥ガス中の水分濃度を算出する。

$$C_{H_2O, vol. \%} = \frac{124.4W}{V \times \left(\frac{273}{273+t} \cdot \frac{P}{760} \right)} \quad \dots\dots (9)$$

いま、B発電所でC=85~86%, H=11~12%, S=3%の重油が定格運転で約29 t/h消費されたとき、過剰空気なしでは、

$$\begin{aligned} \text{乾燥煙道ガス中の } CO_2 &\doteq 12.1 \sim 12.3 \text{ vol. \%} \\ SO_2 + SO_3 &\doteq 0.16 \text{ vol. \%} \\ H_2O &\doteq 9.3 \sim 11.3 \text{ vol. \%} \end{aligned}$$

表5 JIS法と改良法との比較

No.*	採取方法	NO+NO ₂ (ppm)	平均 (ppm)
1	JIS法	150	156
2		153	
3		165	
4	改良法	264	276
5		268	
6		284	
7	JIS法	159	143
8		115	
9		154	
10	改良法	284	283
11		284	
12		280	

* No. 1~6, 7~12 はおのおの同一個所 (A発電所, 空気予熱器出口), 同一日時にサンプリングした。

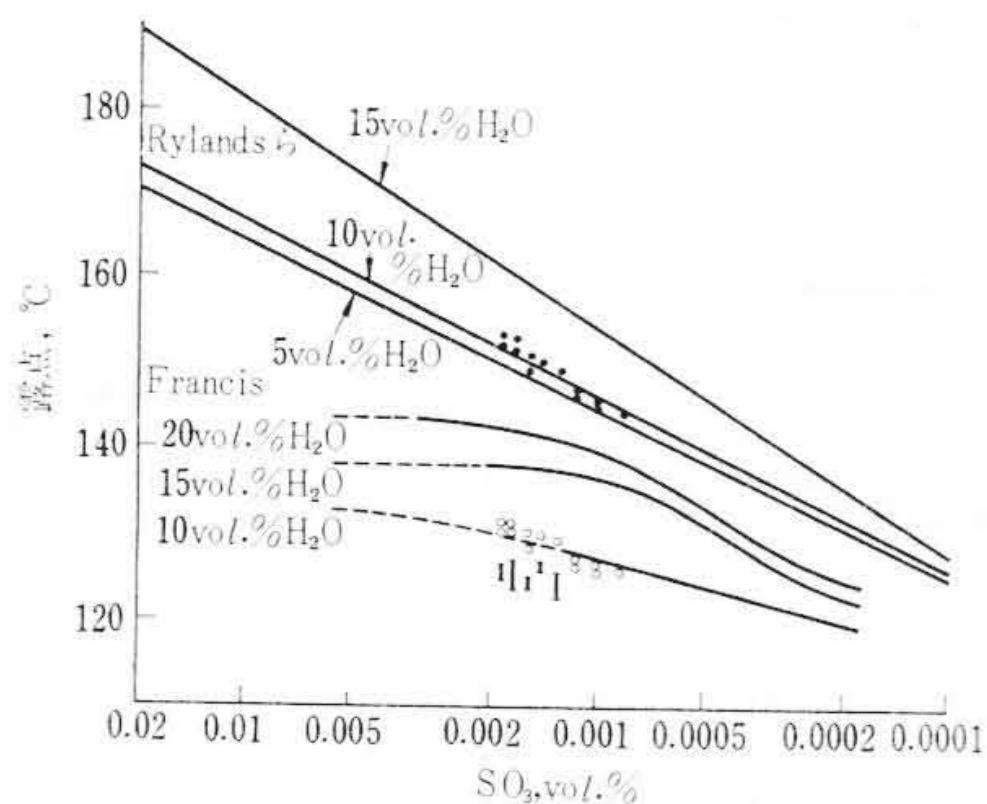


図11 露点とSO₃, H₂Oの関係

と計算されている。表6はB発電所定格運転で、重油専焼3.5% O₂のときの測定例を示す。節炭器出口でのSO₂+SO₃, CO₂の測定データは上記の計算値よりもやや高くなっている。なお、はなはだしい不完全燃焼のときはCOの生成もみられる。

5. 露点とSO₃との関係および各成分の挙動

ボイラの低温腐食を防止するためには、煙道ガス温度が露点以下にならないような運転が望ましいといわれる。一般に、露点の計測には英国製BCURA露点計とドイツ製R. Weichert露点計とが用いられ、本実験にはR. Weichert露点計を用いた。

露点とSO₃濃度との関係についてはいろいろの発表がある^{(15)~(18)}。たとえば、Glaubitz氏⁽¹⁵⁾は各種イオウ含有の重油を用いたときの露点と過剰空気との関係を求め、イオウ含有量と過剰空気が大きいほど露点が高くなることを認めている。露点とSO₃と水分との関係については、Rylands氏⁽¹⁶⁾とFrancis氏⁽¹⁷⁾との実験があるが、図11のように大きく相違する。われわれはB発電所の節炭器出口でSO₃と水分とを分析し、Rylands氏⁽¹⁶⁾にしたがってプロットしたところ、露点は図11の・印の位置の値となった。また同じ値をFrancis氏⁽¹⁷⁾にしたがってプロットしたところ、○印のようになった。また、R. Weichert露点計で計測したところではI印の範囲となり、Francis氏の結果に近い値を得ている。このように、露点は水分により影響されるほかに、CO₂によっても影響されるといわれる⁽¹⁸⁾。また一般に露点計の指示自体あまり安定しないから、測定器による指示誤差や測定者の個人誤差が大きいのはやむを得ないが、安全管理上重要な問題なので、今後、小谷田氏⁽¹⁹⁾の試みなどにより、この方面の計測技術が大幅に改善されて、より定量的な取り扱いが可能となることを期待する。

表6 煙道での排ガス組成の変動

成分 (vol. %)	測定個所			
	1次過熱器入口	節炭器出口	MC入口	ICF出口
SO ₂ +SO ₃	0.175	0.175	0.149	0.135
SO ₃	0.0015	0.0015	0.0011	0.0010
CO ₂	13.8	13.6	12.0	11.5
O ₂	3.0	3.5	5.6	5.9
CO	0	0	0	0
H ₂ O	—	10.3	—	—
露点(°C)	—	123~127	—	—

以上のべた測定方法を用いて、過去数年間にわたり、各地の発電所において、各成分の分析を行なった。発電所のプラントの構造や運転条件などにより、かなりの濃度の幅は認められるが、一般に、表6のように火炉出口、過熱器出口、節炭器出口までのCO₂, SO₂+SO₃, SO₃, H₂Oの濃度は大差がなく、空気予熱器出口、MC出口、IDF出口と進むにつれて濃度が減少し、その減少の割合は、ほぼ空気漏れとして予想される量に見合っている。SO₃についてこの傾向を大略あらわしたのが、図2の破線である。もしも、空気予熱器入口出口間などで、SO₃濃度が空気漏れによる希釈以上の大幅に減少するとすれば、その部分の硫酸腐食が大幅に進行していることを予想しなければならない。また、露点の値(SO₃から求めるか直接計測する。)がそのガス温度より高い場合もこのような事故が予想される。図2の点線では、低温部でのSO₃の増大がみられるが、われわれ(破線)はあまりそのような現象を経験していない。今後さらに測定を続け、より詳細な挙動を求める所存である。

本研究の遂行にあたりご懇切なご指導をいただいた日立製作所日立研究所中戸川武部長、ご援助をいただいた日立製作所日立工場、バブロック日立株式会社呉工場の関係者、測定に協力された日立製作所日立研究所菅原寧氏、仁平一男氏、海野竜男氏ほか関係者に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- (1) A. B. Hedley: J. Inst. Fuel, 40, 142 (1967)
- (2) たとえば, R. E. Barrett, et al.: Trans. A. S. M. E., J. Eng. Power, 88 (2) 165 (1966)
R. S. Fielder, et al.: J. Inst. Fuel, 33, 84 (1960)
- (3) M. Bodenstein, W. Pohl: Z. Elektrochem., 11, 373 (1905)
- (4) J. J. Macfarlane: J. Inst. Fuel, 35, 502 (1962)
- (5) W. E. Young, A. E. Hershey: Corrosion 13, 725t (1957)
- (6) M. Th. Mackowsky: Mitt. VGB No. 38, 16 (1955)
- (7) G. Nonhebel: "The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities," Ed. Johnson and Littler, Butterworths, London, p. 283 (1963)
- (8) A. Dooley, et al.: Trans. Faraday Soc., 42, 354 (1946)
- (9) B. Engel: "Erdöl und Kohle", 3 (7) 321 (1950)
- (10) JIS K 0103-1963
- (11) 福井昭三: 分析化学, 14, 838 (1965)
- (12) たとえば, D. Flint: J. Soc. Chem. Ind., 67 2 (1948)
大塚唯男: 電力技研報告, 化学 61001 (1958)
- (13) たとえば, M. Hissink: J. Inst. Fuel, 36, 372 (1963)
岸 正弘ら: 三菱重工技報, 3 (2) 124 (1963)
- (14) たとえば, ASTM: Standard D1607, 1608-60 (1966)
JIS K 0104-1967
- (15) たとえば, 山本昇三ら: 燃料協会誌 39 (394), 106 (1960)
E. C. Hulse et al.: Trans. ASTM, April, 267 (1955)
F. Glaubitz: Combustion 34, 25, March (1963)
- (16) J. R. Rylands, J. R. Jenkinson: J. Inst. Fuel, 27, 299 (1954)
- (17) W. E. Francis: Gas Rsch. Bd., GRS 64, 37 June (1952)
- (18) K. Cleve: Energie 11, 486 (1960)
- (19) 小谷田一男ら: 火力発電, 18, 74 (1967)