

## 水エマルジョン燃料の腐食影響に関する研究

### 1. はじめに

燃料油を燃焼させた場合、燃料油中に含まれる硫黄分により排ガスには硫酸ガスが生じ、排ガスが硫酸露点以下の温度に冷却されると液状の硫酸となって排ガス管が腐食する。通常、排ガス管の硫酸腐食は、排ガス管が冷却されるファンネルの近傍で発生する。そのため、ファンネル近くの排ガス管には耐腐食性の材料が使用される。

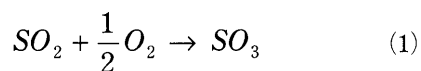
現在 NOx 排出規制に対応する技術の一つとして水エマルジョン燃料が検討されているが、水エマルジョン燃料を燃焼した場合、排ガス中の水分濃度が増加し、硫酸の露点が上昇することが知られている。通常の燃料油であれば、硫酸腐食が発生したとしてもファンネル近くの一部の排ガス管を切り替えるだけで対応できるので、特に大きな問題とはならない。しかし、硫酸露点が極端に上昇した場合は、硫酸腐食が排エコ（又はコンポジットボイラ）の排ガス出口側にまで及ぶ可能性があり、排エコは重要機器であることから、腐食を防止するための設計上の対策が必要となる。

本報では、水エマルジョン燃料の使用による硫酸腐食発生の可能性について検討した結果を報告する。

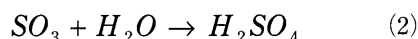
### 2. 硫酸腐食（低温腐食）

以下に、硫酸腐食発生のメカニズムについて説明する。

燃料中の硫黄分は、燃焼により  $SO_2$ （二酸化硫黄）になり、その一部（1～3%程度）は酸化して  $SO_3$ （三酸化硫黄）となる。



この  $SO_3$  は、別名 無水硫酸とも呼ばれている。排ガス中に水分（ $H_2O$ ）が存在する場合、この  $SO_3$  は水分と結合して  $H_2SO_4$ （硫酸）蒸気となる。



硫酸蒸気が排ガス流路の低温部分に接触し、露点以下になると凝縮して激しい腐食を起こす。これが低温腐食（又は硫酸腐食）のメカニズムである。

一般の C 重油の場合、排エコ排気管出口における硫酸の露点は一般に 130～140℃と言われている。それに対して排エコ排気管出口の排ガス設計温度は約 160℃であり、通常であれば低温腐食は発生しないはずである。

公表されている硫酸の露点（図 1 参照）<sup>1)</sup> において、燃

料中の硫黄分濃度を 3% として硫酸露点を読み取ると 132℃となるので、確かに通常の燃料であれば、排ガス温度が露点を下回ることにはないと考えられる。ただし、この図は通常の C 重油に適用できるものであり、水エマルジョン燃料を使用した場合の硫酸露点はこれよりも上昇すると考えられる。

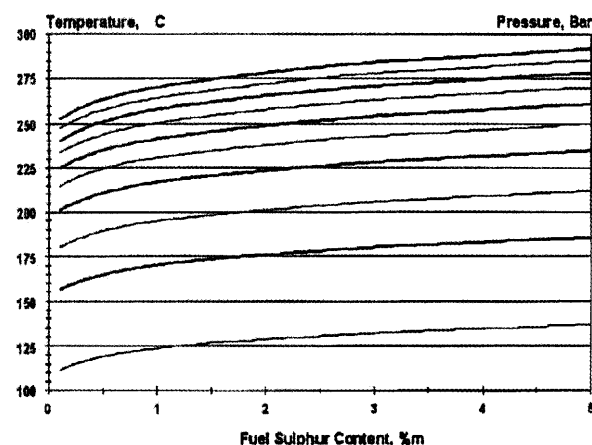


図 1 硫酸の露点<sup>1)</sup>

水エマルジョン燃料のように燃料中に多量の水分を含む場合、硫酸露点は排ガス中の  $SO_3$  濃度のほかに、水分濃度に大きく左右されると言われている。<sup>2) 3)</sup> 水分濃度の影響を考慮した硫酸露点の一つとして、次に示す大塚の式<sup>4) 5)</sup>が知られている。図 2 はこの式を図で示したものである。

$$T_{DP} = 20 \log V + A \quad (3)$$

ここで、

- $T_{DP}$  : 硫酸露点 (°C)
- $V$  : 排ガス中の  $SO_3$  濃度 (vol %)
- $A$  : 排ガス中の水分による定数 (水分濃度 5% = 184, 10% = 194, 15% = 201)

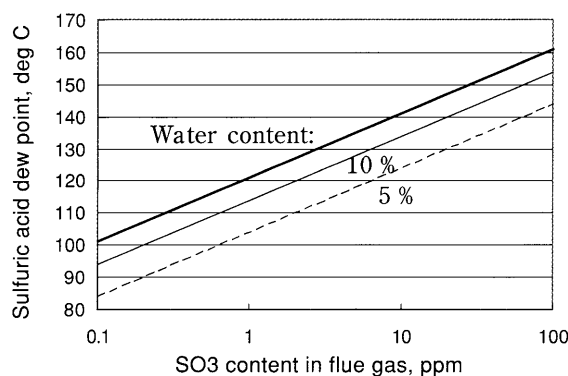


図 2 硫酸露点に対する水分濃度の影響<sup>5)</sup>

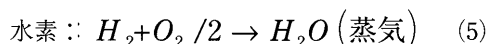
例えば燃料中の硫黄分を3%,  $SO_2$ 濃度を600 ppmとし, $SO_2$ の3%が $SO_3$ になると仮定すると, $SO_3$ 濃度は18 ppmとなる。排ガス中の水分濃度を5%とすると,式(3)より露点は129℃となり,この露点は一般に言われている値に近いことから,大塚の式は実用的な実験式であると考えられる。

大塚の式では,排ガス中の $SO_3$ 濃度よりも水分濃度の方が影響が大きいことがわかる。前述の計算で水分濃度を10%とすると,露点は10℃上昇して139℃となる。 $SO_3$ 濃度にもよるが,水分濃度が10%を超えるような高濃度となった場合は,設計温度が露点を下回る可能性が考えられる。

### 3. 理論計算による排ガス中水分濃度の推定

以下に,ディーゼル機関における排ガス中の水分濃度(体積%)の推定式を示す。

ディーゼル機関の燃料は主として炭素と水素の化合物( $C_nH_m$ )からなり,それに少量の硫黄(S)と,若干の窒素(N)及び酸素(O)が含まれる。窒素と酸素の含有量は1%以下であるため,これらを無視すると,主要成分の燃焼は次の化学反応式で表される。



1kgの燃料中に含まれる炭素,水素,硫黄及び水分の重量をそれぞれ $c, h, s, w$  kgとすれば,1kgの燃料を完全燃焼させるために必要な最小酸素重量は,上式より,

$$O_{2\min} = \frac{8}{3}c + 8h + s \quad (\text{kg/kg}) \quad (7)$$

で表される。 $O_2$  1kmolは32kg,  $22.4\text{m}^3\text{N}$  (NはNormal(標準状態)の意味)であるから,体積で表すと,

$$O_{2v\min} = \frac{22.4}{32} \left( \frac{8}{3}c + 8h + s \right) (\text{m}^3\text{N/kg}) \quad (8)$$

空気(水蒸気を含まないものとする)の組成を

体積比:  $O_2$ : 21%,  $N_2$ : 79%

重量比:  $O_2$ : 23.2%,  $N_2$ : 76.8%

とすると,1kgの燃料を完全燃焼させるために必要な理論空気量は

$$A_0 = O_{2\min} / 0.232 = 4.31(8c/3 + 8h + s) (\text{kg/kg}) \quad (9)$$

$$A_{0v} = O_{2v\min} / 0.21 = 3.33(8c/3 + 8h + s) (\text{m}^3\text{N/kg}) \quad (10)$$

空気過剰率を $\lambda$ とすると,燃料1kgの完全燃焼により生じ

る各成分ガスの体積は次のように表される。

$CO_2$  : 炭素 $c$  kgより $c/12$  kmol発生する。

$H_2O$  : 水素 $h$  kgより $h/2$  kmol発生し,燃料中の水分 $w$  kg ( $w/18$  kmol)が加わる。

$SO_2$  : 硫黄 $s$  kgより $s/32$  kmol発生する。

$O_2$  :  $\lambda A_{0v}$ の空気のうち  $0.21(\lambda - 1)A_{0v}$   $\text{m}^3\text{N}$ の酸素が残る。

$N_2$  :  $\lambda A_{0v}$ の空気のうち  $0.79\lambda A_{0v}$   $\text{m}^3\text{N}$ の窒素が生じる。

これらを全部加え合わせると,1kgの燃料(水分を含む)による乾き燃焼ガス及び湿り燃焼ガスの体積は,それぞれ次のように表される。

乾き燃焼ガス:

$$G' = 0.21(\lambda - 1)A_{0v} + 0.79\lambda A_{0v} + 22.4 \left( \frac{c}{12} + \frac{s}{32} \right) (\text{m}^3\text{N/kg}) \quad (11)$$

湿り燃焼ガス:

$$G = 0.21(\lambda - 1)A_{0v} + 0.79\lambda A_{0v} + 22.4 \left( \frac{c}{12} + \frac{h}{2} + \frac{w}{18} + \frac{s}{32} \right) (\text{m}^3\text{N/kg}) \quad (12)$$

一般に,ガス濃度は水分を取り除いて分析されるため,当該ガス量を乾き燃焼ガス量で割り,体積%として表示される。水分濃度は,湿り燃焼ガス量で割り,次式のようになる<sup>6)</sup>。

$$\text{水分濃度} = 100 \times \frac{22.4(h/2 + w/18)}{\lambda A_{0v} + 22.4(h/4 + w/18)} (\text{vol \%}) \quad (13)$$

ここで,燃料1kg中に水分 $w$  kgを含む水エマルジョン燃料の場合を考えると,水添加率WPR(Water Pouring Rate)は,(水を含まない)燃料に対する水分の重量比で定義されるので,次式のように表される。

$$WPR = 100 \times \frac{w}{1 - w} \quad (14)$$

排ガス中の水分濃度(vol%)は,燃料中の硫黄分を固定すれば(例えば3.0 mass%),炭素水素重量比(C/H比),水添加率(WPR)及び空気過剰率( $\lambda$ )をパラメータとして表される。

C/H比は,本会の調査<sup>7)</sup>によれば,180cSt又は380cStクラスのC重油(HFO)の場合7~9の範囲にあり,平均値は約8.0である。WPRは現時点で最大50%が検討されている。 $\lambda$ は船用ディーゼル機関の場合,約3である。

計算式を確認する意味で,水を添加していない通常燃料の燃焼における全てのガス濃度をC/H比=8.0, $\lambda$ =3.0,WPR=0として算出した。計算結果は次のとおりであり,ディーゼル機関の一般的なデータと等しい値であることから,計算式は実用的であると判断される。

|        |                     |
|--------|---------------------|
| $CO_2$ | : 5.1 %             |
| $O_2$  | : 14.2 %            |
| $N_2$  | : 80.5 %            |
| $SO_2$ | : 0.067 % (670 ppm) |
| $H_2O$ | : 3.7 %             |

上記より、燃料中の硫黄分含有量を一定（3%）とし、3種類のパラメータの値を変化させて水分濃度の値を調査した。C/H比は7, 8及び9の3とおり、WPRは0%, 25%及び50%の3とおり、 $\lambda$ は1, 2, 3及び4の4とおりとした。

計算結果を表1に示す。また、図3はWPR=50%の場合の結果を示したものである。

表1 排ガス中の水分濃度（C重油：硫黄分3%）

| WPR  | C/H比 | 空気過剰率 $\lambda$ |      |      |      |
|------|------|-----------------|------|------|------|
|      |      | 1               | 2    | 3    | 4    |
| 0 %  | 7.0  | 11.76           | 6.06 | 4.08 | 3.08 |
|      | 8.0  | 10.75           | 5.52 | 3.72 | 2.80 |
|      | 9.0  | 9.89            | 5.07 | 3.41 | 2.57 |
| 25 % | 7.0  | 14.07           | 7.34 | 4.97 | 3.75 |
|      | 8.0  | 13.15           | 6.85 | 4.63 | 3.50 |
|      | 9.0  | 12.38           | 6.43 | 4.35 | 3.28 |
| 50 % | 7.0  | 16.27           | 8.60 | 5.84 | 4.42 |
|      | 8.0  | 15.43           | 8.14 | 5.53 | 4.18 |
|      | 9.0  | 14.73           | 7.75 | 5.26 | 3.98 |

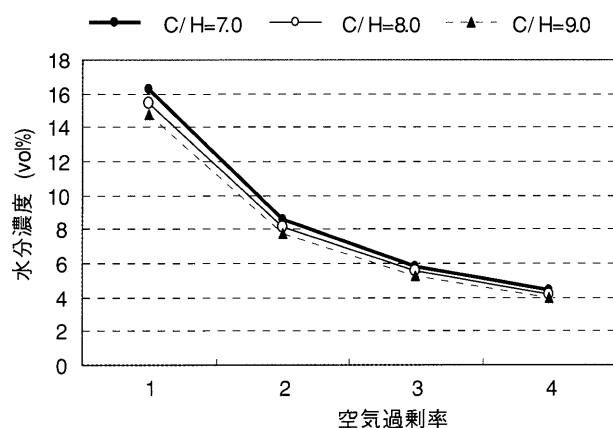


図3 排ガス中の水分濃度  
(C重油：硫黄分3%, WPR=50%)

図3の調査結果によれば、WPR=50%の場合であっても、 $\lambda=3.0$ のときの水分濃度は6%以下であり、空気中の水分濃度（1～2%）を加えたとしても8%以下であるから、水分濃度は高濃度にはならないことがわかる。

#### 4. まとめ

水エマルジョン燃料を使用した場合、一般に排ガス中の水分濃度が上昇し、硫酸の露点が増加する。硫酸腐食が問

題となりそうな排ガス管の場所として、排エコ（又はコンポジットボイラ）の排ガス出口側が考えられたが、今回の調査によれば、水添加率が50%の場合であっても排ガス中の水分濃度は8%以下であり、高濃度とはならない。

従って、排エコ（又はコンポジットボイラ）の排ガス出口側で硫酸腐食が起こる可能性は極めて低いと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 鍵渡，花島，“IMO 排ガス規制に関わる燃料油品質の確認方法”，日本マリンエンジニアリング学会誌，第39巻，第7-8合併号（2004-7）
- 2) “腐食メカニズムと余寿命評価”，三浦建蔵著，コロナ社
- 3) “腐食防食データブック”，腐食防食協会編，丸善株式会社
- 4) 大塚，電力中央研究所・技術研究所報告（化学61001）（1986），又は，日本財団図書館 平成12年度 内航船用エンジン排ガス浄化システムの調査研究報告書
- 5) 有限会社オーゼック，技術情報“低温腐食について”，[http://www1a.biglobe.ne.jp/ozec/JOHO\\_BOX.htm](http://www1a.biglobe.ne.jp/ozec/JOHO_BOX.htm)
- 6) 内燃機関講義上巻，長尾不二夫著，養賢堂
- 7) 橋本，“舶用重油の燃焼特性と油中の炭素/水素との関連性に関する研究”，日本海事協会会誌 No.274，2006 (I)