燃焼ガス雰囲気下における各種混合塩の腐食性 について*

P.D. Miller**, H.H. Krause**, J. Zupan***
& W.K. Boyd**

概 要

実験室の研究で、各種混合塩の存在下における 316～538°C (600～1,000°F) の温度領域の合成燃焼ガス雰囲気中に鋼を暴露した。混合硫酸塩に塩化物を添加すると、腐食は非常に促進され、特に 538°C で著しいことが判明した。316°C では、硫酸水素塩 (bisulfate) やピロ硫酸塩 (pyrosulfate) のようなイオウを含んでいる塩には非常に腐食性がある。都市ごみ焼却炉の火炎側の腐食における材料の重要性について議論した。

1969 年以来、焼却炉の腐食に関する実環境ならびに実験室的研究が、米国環境保護庁公衆衛生局固体廃棄物管理部 (The Solid Waste Management Office, U.S. Public Health Service, Environmental Protection Agency) の財政的援助の下に、Battell-Columbus 研究所で実施されている。主要な興味は比較的新しい型式の都市ごみ焼却炉において焼却の熱を吸収するための炉壁の水冷管と対流経路に生じる腐食の一層の理解にあった。この研究の目的は腐食の程度を把握し、原因を解明するとともに腐食を軽減する方法を工夫することである。前報¹⁾で述べた実環境での研究の結果、この系で生じる腐食が苛酷なものであることが立証された。またこの研究は侵食の原因としての有効な情報をもたらした。たとえば、焼却炉の腐食プローブの付着物中に塩素やイオウを含んだ塩がしばしば見いだされることが判明した。同じプローブの腐食した表面の EPMA 分析で、これらの塩が下地金属のごく近傍に存在することが明らかになった。このように、腐食の見地からこれらの塩が重要な役割を果たしていると思われる。

火力発電所に関する研究によれば、石炭中の塩素は腐食過程において促進的作用をすることが十分示されてい

る。硫酸塩-塩化物混合塩中における腐食に関するいくつかの研究²⁻⁵⁾が報告されている。しかし、多くの報告されている研究は 538°C 以上の温度において炭素鋼よりむしろ合金鋼についてなされている。

水冷管炉壁の焼却炉の操業は低温領域が問題となるので、実験室的研究は炭素鋼に着目して 538°C およびそれ以下の温度で、イオウと塩素を含む塩混合物の腐食機構の解明を試みた。しかし、321 型ステンレス鋼についても研究した。この研究では主に塩素とイオウの役割について議論してきたが、前述の実環境試験の結果では、腐食個所の近傍の化合物は、鉛、亜鉛、カリウム、そして時にはスズをも含んでいたことを述べておくべきであろう。NACE に投稿した前報に水冷管炉壁型焼却炉の腐食を説明するための可能性のある機構について詳細に述べてある。

すでに述べた研究でとられた手法は既知の塩混合物と直接接している状態および接していない状態で合金を合成燃焼ガスに暴露するものである。生じた腐食の程度の評価は重量減少によった。

装 置 と 方 法

金属試験片は抵抗加熱管状炉に入れた石英または Vycor 管中の磁性ポートあるいはルツボ中に置かれた。ガスは熱伝達をよくするために石英綿を充填した予熱域で予熱した。

焼却炉で認められる CO₂、空気、SO₂ および水からなる典型的な混合物で構成する合成燃焼ガス (F.G.) が用いられた。用いた標準組成は 250ppm の SO₂ を含む 80% 空気、10% CO₂ および 10% 水である。ガス量は毎分約 4.6 l で、これは線速度として 0.5 ft/sec に対応する。

反応器に至るまでの装置は、反応器への炭酸ガスおよび空気量測定用の流量計、これら二つのガスを 19.7 psia に制御するマノメーター、および系と装置出口部での圧力損失を測定するためのマノメーターからなる。制御された少量の SO₂ は毛細管を通じて炭酸ガスの流れに混合した。SO₂ の量は定期的に過酸化水素法で求め、チェックした。加熱水中に空気を通すことにより水蒸気を系に

* 訳者：酒井潤一（日本鋼管株式会社技術研究所）

** Battelle-Columbus Laboratories, Columbus, OH.

*** Chemical Abstract Services, The Ohio State University, Columbus, OH.

(原文) Corrosive Effects of Various Salt Mixtures Under Combustion Gas Atmospheres. *Corrosion*, Vol. 28, No. 6, 222～225 (1972).

表1 供 試 鋼 の 組 成

	鋼 の 組 成 (wt %)		
	A106 グレード B	A213-T11	321 型 ステンレス鋼
炭 素 (最 大)	0.30	0.15	0.08 (最大)
マンガン	0.29~1.06	0.30~0.60	2.00 (最大)
リ ン (最 大)	0.048	0.030	0.030
イ オ ウ (最 大)	0.058	0.030	0.030
シリコン (最 小)	0.10	0.50~1.00	0.75 (最大)
クロム	—	1.00~1.50	1.70~20.0
モリブデン	—	0.44~0.65	—
ニッケル	—	—	9.00~13.0
チ タ ン	—	—	最小で炭素の5倍

図1 538℃ の各種条件下での鋼の腐食量

燃焼ガス (F.G.): 80% 空気, 10% CO₂, 10% 水および 250ppm SO₂, 試験時間: 50 時間

導入し、その量は空気量と貯水槽の温度で制御した。
0.75×0.175×0.125 in の腐食試験片を A106-B, A213-T11 および 321 型ステンレス鋼から作成した。表1にこれら合金の公称組成を示す。
暴露時間は通常 50 時間で、腐食量は重量変化測定と検鏡試験で評価した。腐食した試験片上の硫化物の検出

には Szymanski⁶⁾ が報告しているナトリウム・アジド・テスト (sodium azide test) を用いた。
538℃ (1,000°F) における腐食結果
538℃ における研究の大部分はモル分率で 3:1 の K₂SO₄ と Na₂SO₄ からなる基本的な混合塩で実施した。
538℃ における腐食速度に対する 混合塩組成とガス雰

図2 427°Cの各種条件下での腐食量

燃焼ガス：80% 空気，10% CO₂，10% 水および 250ppm SO₂，試験時間：50 時間

囲気の詳細な条件を図1にまとめた。また、この図の下
の線は腐食した金属上の硫化物の存在に対するアジド・
テストの結果を示している。++++の三重記号は試験の
結果硫化物が非常に多いことを示している。腐食度は
50時間の暴露による重量減少から外挿し計算して mil/
month の単位で示した。

図1からわかるように、実験3で用いた Fe₂O₃を含む
K₂SO₄-Na₂SO₄ 混合塩は燃焼ガスのみ（実験0）の結果
に比べて腐食を促進しなかった。しかし1%のNaClを
加えると実験1, 5, 20に示すように腐食は著しく増大し
た。実験5と20は繰り返し試験でかなりよい再現性を
示している。

Alkali iron trisulfate が反応によって形成されるか否
かを調べるために Fe₂O₃を添加した。これらの化合物は
593°C (1,100°F) で腐食性があることが知られている。
Fe₂O₃の添加は腐食を促進しなかったので、混合塩ある
いはナトリウムやカリウムの硫酸塩、酸化鉄、SO₃など
からの alkali-metal ferric trisulfate の生成はこの温度
領域では主因子ではないと結論される。

実験7からわかるように、1% NaClを含む K₂SO₄は
NaClを含む K₂SO₄-Na₂SO₄ 混合塩より腐食性に乏し
い。

A106およびT11に対する5%程度のKClの腐食性
はNaClよりもいくらか少なめではあるが(実験10,11),
塩化物の含有量の増加はほとんど効果がない。

実験13で得られたように、燃焼ガスと塩化ナトリウム
だけでも炭素鋼に対して非常に腐食性があることは意味
深いものである。この試験片からアジド・テストの結果
硫化物が検出されたことはより大きな意味をもつ。この
ように、燃焼ガス中のSO₂が唯一のイオウ源であること

を考えると、このSO₂の関与する何らかの反応が重要に
なる。もちろん、これまでの試験のうち腐食したものは
いずれも硫化物が検出されている。また、腐食量と検出
された硫化物の間には相関がある。

イオウとSO₂の関与する可能な反応をより一層把握す
るためにSO₂を除いたいくつかの試験を実施した。さら
に実験21では燃焼ガス中のSO₂の含有量を250ppmか
ら2,500ppmに増加させた。

実験15, 16および18からわかるように、燃焼ガスか
らSO₂を除くと塩化物単独および硫酸塩-塩化物混合物
による腐食は著しく減少する。実験16と18は繰り返し
実験で、結果は非常によい一致を示していることがわか
る。これらのSO₂のない三つの実験では試料の金属表面
に硫化物が検出されなかったことは重要である。

同様に、SO₂を含まないヘリウム中に暴露した結果
(実験17)、腐食量は少なく硫化物は形成しなかった。ヘ
リウムにSO₂を添加すると(2,500ppm)実験19に示す
ように腐食は数倍増加した。この実験の試験片上にも硫
化物は検出されなかった。

2,500ppmのSO₂を含む合成燃焼ガスにおける実験で
はA106鋼においてわずかながら腐食速度の増加が認め
られたが、T11鋼の腐食速度は燃焼ガス中のSO₂が250
ppm(実験10)の場合と同等であった。

427°C (800°F) における腐食結果

既に述べた538°C (1,000°F)と同じ条件で427°Cで7
回の実験を行なった。結果は図2にまとめた。一般に腐
食速度は538°Cに比較して非常に遅いが、NaClによる
促進効果が認められた。この温度ではSO₂量の変化によ
る効果は研究しなかった。

321型ステンレス鋼は538°Cで実施したいくつかの実

図 3 316℃ の腐食に及ぼす KHSO₄ の効果

験で腐食したが 427℃ では腐食は認められなかった。427℃ におけるアルカリ金属塩化物添加および燃焼ガス中の SO₂ の存在の効果は 538℃ における炭素鋼の場合と一般に同じであった。427℃ における 5% 程度の KCl と NaCl の腐食性は 538℃ と比較して少ない。

316℃ (600°F) における腐食結果

実環境での試験によって火炎側での腐食は金属の温度が 316℃ およびそれ以下で起こることがわかっているの、各種塩組成にわたる広範囲の実験室試験を実施した。標準合成燃焼ガスを用い、いくつかの実験では HCl を添加した。

316℃ の試験で最も腐食性のあった塩は 硫酸水素塩とピロ硫酸塩であった。これらは融点が高いことと、化石燃料燃焼ボイラの低温ボイラ管の腐食において重要な存在である⁸⁾ ことを考えて選んだ。またこれらは実環境試験で腐食部にイオウを含んだ塩が認められたことから腐食促進物質であることが疑われる。

硫酸水素カリウム混合物の結果を図 3 の棒グラフにまとめた。実験 48 では KHSO₄ のみでかなりの腐食が起こり、ステンレス鋼は普通鋼より激しく腐食することが示された。ステンレス鋼のこのような腐食についての理由は明らかでない。硫酸水素塩を含まない実験との比較は図 4 の実験 22 を参照されたい。硫酸水素塩に 5% の

NaCl を添加すると腐食は 3 ～ 4 倍増加する (実験 50)。NaCl とともに 5% あるいは 10% の ZnCl₂ を添加しても腐食量に変化はない (実験 57, 58)。同じように燃焼ガス中に 2,000 ppm の HCl を含有させても腐食は促進しない (実験 59)。NaCl-硫酸水素塩混合物に ZnSO₄ と PbO を添加すると腐食は減少し (実験 52)、また PbCl₂, ZnCl₂ を添加することによっても減少する (実験 55)。しかし、538℃ では PbCl₂ と ZnCl₂ は腐食を促進することを指摘しなければならない。

これらの実験を通じて混合塩はすべて溶融状態にあったこと、および腐食した金属から硫化物が検出されたことは注目されるべきである。

図 4 からわかるように、K₂S₂O₇ は炭素鋼およびステンレス鋼に対して 316℃ で非常に腐食を促進する (実験 28)。しかし、腐食性のない化合物で希釈すると腐食は著しく減少する。NaCl の添加は腐食をほとんど増大しない (実験 44)。ZnCl₂ を添加するとステンレス鋼ではやはり大きな腐食速度を示すが、炭素鋼の腐食は減少する (実験 36, 41)。他の酸化物、塩化物あるいは硫酸塩の添加は K₂S₂O₇ の腐食性を減少させる (実験 46, 40, 30, 37)。図 4 はより腐食性の混合物は実験中に溶融状態になっていることを示している。

図 4 からわかるように、427℃ と 538℃ において腐食

図4 316℃の腐食に及ぼす K₂S₂O₇ の効果

性のあった 5% NaCl を含む K₂SO₄-Na₂SO₄ 混合物は 316℃, 50 時間の実験では大した腐食性を示さなかった (実験 22)。

考 察

前節で述べた実験結果は 427℃ と 538℃ では塩化物と SO₂ が腐食反応において重要な因子であり、おそらくは相乗的な効果によるものであることを示している。したがって、この二つの因子がともに作用すると腐食は個々の作用による腐食の和より一層激しいものになる。

塩化物の存在下における SO₂ の効果について考えると、空気がある時の反応は次式に示すように金属表面のごく近傍で直接 HCl を形成すると思われる：

次に、この生成した HCl は金属と反応して塩化鉄を形成する：

このように、SO₂ の作用は NaCl (塩化物) の存在と一義的に関係するので、もしも一方が存在しなければその腐食性は減少する。

538℃ で行なわれた無酸素で SO₂ を通じた実験 19 の結果は空気の存在する実験 5, 20 に比べて腐食が著しく少なかったので (1) 式の有効性を裏づけている。

HCl の生成に寄与することに加えて、硫化物を含む腐

食生成物の形成に対するイオウの付加的な作用を説明する必要がある。実環境ならびに実験室試験で、イオウは EPMA 分析とアジド・テストの結果腐食した金属の近くに存在し、また常に付着物の中にあったという事実を考えればこのような説明の必要性は大きい。実環境で得られた付着物の X 線回折の結果各種の硫酸塩、すなわち、Na₂SO₄, (Na, K)SO₄, CaSO₄, PbSO₄, ZnSO₄, 4PbO・PbSO₄ および K₂Pb(SO₄)₂ などが同定された事実から、イオウの役割を説明することは複雑である。

液相の物質が金属表面と接していれば固体やガスが接している場合より、腐食反応がかなり強められることは多くの場合認められる。427℃ と 538℃ では前述した各硫酸塩、あるいはまだその存在が確認されていない塩の複合した混合物から液相が形成されると想像される。次のイオン反応式 (Hills⁷⁾ を見よ) は鉄の腐食を説明できであろう。

さらに塩素は金属表面の不動態皮膜を破壊する性質をもっているため、この溶融物中に塩化物が溶け込めばこのような反応は促進されることが考えられる。

316℃ における実験室試験の結果はたぶん KHSO₄ や K₂S₂O₇ のような化合物はこの温度領域では腐食に関与

するイオウを含んでいる物質であることを示している。この両方の化合物の溶融温度が比較的低いものであることはこの低い温度領域で腐食が激しいことを説明する。もちろんこのような説明は以前からの石炭燃焼ボイラの炉壁管の腐食に関する研究から予想されなかったものではない。たとえばずっと以前、Corey ら⁹⁾ はピロ硫酸塩の腐食挙動について指摘し、反応を説明するために次式を提案した：

さらに彼らはもしも付着物の組成が $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (グラセライト) ならば、 SO_3 濃度が 7 ppm 以上のとき液相の硫酸塩は 279°C もの低温で生成しうること示した。

焼却炉の付着物中にみられる複雑な化合物があるいは前述した 279°C より低温で液相を生成しうことは十分考えられる。

次に塩化物の挙動に目をむけると、付着物に含まれる塩化物の効果に関するこれらの実験室試験の結果は最近報告された Cutler ら⁹⁾ の結果とよく一致していることが指摘されるべきであろう。彼らは塩化物の存在は常に供試金属の促進された腐食の指標として考えうることを示唆している。

図 1, 2 で示した炭素鋼の腐食速度は Brown ら¹⁰⁾ によって報告されている塩化水素雰囲気下での炭素鋼の腐食速度とかなりよく一致している。彼らは 427°C での腐食速度を約 12 mil/mo., 538°C のそれを約 40 mil/mo. と報告している。このように塩化物の付着物による焼却炉の腐食と式 (1), (2) に概略した説明はかなり正当性がある。焼却炉の腐食における塩化物の重要性に関するなお一層の事実塩化物が腐食した金属表面と表面の付着物中に認められることである。

さらに前報ではある条件下で焼却炉の付着物の下で遊離塩素が形成され腐食に寄与することが示唆されている。

謝 辞

The Solid Waste Management Office, EPA へのこ

の研究の勧告者である L. W. Lefke 氏と D. J. Keller 氏の協力と激励に対し深謝の意を表する。

また Ohio 州 Miami 郡, Virginia 州 Norfolk, Navy Public Works Center, New York 州 Long Island, Hempstead 町 Oceanside の管理部と操業員の協力に感謝する。

Battelle-Columbus の研究員である R. B. Engdahl, R. D. Fischer, W. T. Reid, J. E. Reinoehl, E. J. Schulz, D. A. Vaughan, P. R. Webb 氏らの尽力に感謝する。

引用文献

1. Paul D. Miller and H. H. Krause. Factors Influencing the Corrosion of Boiler Steels in Municipal Incinerators, *Corrosion*, 27, 31 (1971).
2. R. J. Bishop and J. A. C. Samms. The Corrosion of Austenitic Superheater Steels by Alkali Sulfate/Chloride Mixtures in Air and in a Flue Gas Atmosphere, Arbeitsgemeinschaft Korrosion, 26th Event of the European Federation of Corrosion, Frankfurt, Germany (1965) April.
3. H. T. Shirley. Sulfate-Chloride Attack on High Alloy Steels and Nickel-Base Alloys, Proceedings of the Marchwood Conference, *Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities*, edited by Johnston and Littler, Butterworths, London, pp. 617-628 (1963).
4. Patricia A. Alexander and Ruth A. Marsden. Corrosion of Superheater Materials by Residual Oil Ash, Proceedings of the Marchwood Conference, *Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities*, edited by Johnston and Littler, Butterworths, London, pp. 542-555 (1963).
5. P. I. Fontaine and E. G. Richards. Hot Corrosion of Nickel-Iron-Chromium-Cobalt Alloys by Sulfate-Chloride and Sulfate-Vanadate Simulated Fuel Ashes, *ASTM STP*, 421, pp. 246-249 (1967).
6. Walter A. Szymanski. Method for Rapid Detection of Sulfur Embrittlement of Nickel, *Materials Protection*, 1, 100 (1962) September.
7. G. J. Hills. Corrosion of Metals by Molten Salts, Proceedings of the Marchwood Conference, *Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities*, edited by Johnston and Littler, Butterworths, London, pp. 583-590 (1963).
8. R. C. Corey, H. A. Grabowski, and B. J. Cross. External Corrosion of Furnace Wall Tubes III. Further Data on Sulfate Deposits and the Significance of Iron Sulfide Deposits, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, 71, 951 (1949).
9. A. J. B. Cutler, W. D. Halstead, J. W. Laxton, and C. G. Stevens. The Role of Chloride in the Corrosion Caused by Flue Gases and Their Deposits, *ASME Preprint 70WA/CD-1*, Annual Meeting, New York (1970) December.
10. M. H. Brown, W. B. DeLong, and J. R. Auld. Corrosion by Chlorine and by Hydrogen Chloride at High Temperatures, *J. Ind. Eng. Chem.*, 39, 839 (1947).