低空気比燃焼による都市ごみ焼却炉燃焼室 ボイラ水管の異常減肉*

基 昭夫**, 占部武生***, 吉葉正行†

** 東京都立産業技術研究所

*** 東京都清掃研究所

† 東京都立大学大学院工学研究科

Accelerated Thickness Reduction of Water-Wall Tube in Municipal Solid Waste Incinerator due to Low Air-Ratio Combustion*

Akio Motoi**, Takeo Urabe*** and Masayuki Yoshiba†

** Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

*** Tokyo Metropolitan Research Institute for Waste Management

† Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University

Abnormally accelerated thickness reduction in the water-wall tube made of plain carbon steel has taken place in the secondary combustion zone of many domestic municipal solid waste (MSW) incinerators since introducing the low air-ratio combustion in order to suppress the emission of high concentration NO_x . In the present study, corrosive failure analyses were conducted for the water-wall tube operated for a long period under the low air-ratio condition in actual MSW incineration plants in Tokyo Metropolitan, with relation to the environmental analyses and with comparing with the case of high O_2 combustion of 10% O_2 . Low air-ratio combustion was found to cause the significant temperature increment in water-wall tube at the secondary combustion zone together with an increased thermal fluctuation so as to enhance various modes of the scale degradation such as exfoliation, adhesion reduction, and/or cracking, which result in the much increased thickness of the multiple-layered and non-protective scale. On the other hand, no correlation was observed between the much enhanced water-wall tube corrosion and concentration of the specific corrodants possible for forming the low-melting eutectics such as chlorides. Such an increased tube temperature also could bring about the promotion of the complicated corrosion by both gaseous species and molten salt of mainly chlorides as compared with the case of high O_2 combustion. Possible corrosive failure mechanism of water-wall tube induced by the low air-ratio combustion was discussed to some detail.

Key words: high-temperature corrosion, molten salt corrosion, boiler tube, carbon steel, municipal waste incinerator, low air-ratio combustion.

1. 緒 言

1985年に施行された都市ごみ焼却炉排ガス中の NO_x 総量規制に伴い、東京都をはじめ我が国の多数の清掃工

場において低空気比燃焼が実施され、これに組み合わせで無触媒あるいは触媒脱硝法による NO_x 低減策が導入された。その中で、煙突前の酸素(O_2)濃度6.0~7.5%程度による低空気比燃焼(以下、低 O_2 燃焼と呼称)を行った都市ごみ焼却炉の二次燃焼ゾーンにおける炭素鋼製のボイラ水冷壁蒸発管(以下、水管と呼称)や過熱器管に急激な腐食減肉問題が多発した。国内の一部のプラントにおいては現在もこの問題が残されている。

ごみ焼却炉各部位において問題となる高温腐食の要因の一つとして、低 O_2 燃焼等の操業条件の変更やごみ質

* 腐食防食'95(東京, 1995年)で発表

** 〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10 (3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586 Japan)

*** 〒135-0064 東京都江東区青海 2丁目地先 (2 Chisaki, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064 Japan)

† 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1 (1-1, Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 1 92-0397 Japan)

の変化によって燃焼条件が変動し、炉内腐食環境が全般的に厳しくなることが上げられる¹⁾。また、この場合の特徴として、高濃度の HCl による腐食、堆積灰中のアルカリ金属の塩化物塩と硫酸塩の共存による熔融塩腐食 (500°C 付近)、ならびに堆積灰の触媒作用下で生成する Cl_2 による腐食が主要なものとして挙げられ、実プラントではこれらが競合するような複雑な腐食環境が構成されているものとみられている²⁾。ボイラ管の高温腐食による損傷解析の研究例は従来から多数報告されている^{3), 4)}。しかし、その大部分は高温域での過熱器管を対象としたものであり、低 O_2 燃焼と燃焼室におけるボイラ水管の異常減肉との因果関係については不明な点が多く残されている。

本研究では、燃焼室の炉構造や燃焼条件による腐食性雰囲気との相違と、これが水管の高温腐食に及ぼす影響を究明する目的で、低 O_2 燃焼により異常減肉を生じた A 清掃工場⁵⁾ (焼却能力 250 ton/day/炉, 飽和蒸気温度 211°C) の水管の腐食状況と腐食環境について精査し、 O_2 濃度 10% 程度の燃焼 (以下、10% O_2 燃焼と呼称) により稼働開始以来 20 年以上も腐食減肉の問題がほとんど生じていない B 清掃工場⁶⁾ (焼却能力 300 ton/day/炉, 飽和蒸気温度 200°C, 過熱蒸気温度 240°C), および燃焼室水管にセラミックスキャストの打設がなく、低 O_2 燃焼によって水管の異常減肉が生じた C 清掃工場 (焼却能力 300 ton/day/炉, 飽和蒸気温度 200°C, 過熱蒸気温度 240°C) での腐食損傷事例の解析結果と対比させながら検討するとともに、低 O_2 燃焼によるボイラ水管の異常減肉の要因について考察を加えた。

2. ボイラ水管の腐食損傷事例解析

2.1 腐食減肉状況

低 O_2 燃焼条件下における炭素鋼製二次燃焼ゾーン水管の腐食減肉は特定部位で局所的かつ急速に発生する。燃焼室から二次燃焼ゾーン下部にかけてセラミックスキャスト製の耐火壁が打設されている A 工場の炉側壁の腐食減肉分布を Fig. 1 に示す。急激な減肉がキャスト打設上端部より数百 mm の範囲で生じているが、水管が直接排ガスに暴露される上端部では、140°C で給水されたボイラ水がキャスト打設部で徐々に加熱された後、飽和蒸気温度の 211°C まで急激に上昇することが影響していると考えられる。また、キャスト打設上端部においても炉中心部で急激な減肉が生じているが、炉内部の排ガスや温度の分布は一樣ではなく、中心部に

Fig.1 Thickness distribution of waterwall tube as a function of positioning. Initial tube thickness: 4 mm

高濃度、高温域が収束しているためと考えられる。これに対して 10% O_2 燃焼を実施している B 工場では、キャスト打設直上部を含めて急激な腐食減肉の分布は認められなかった。

2.2 外観ならびに断面形態

A 工場の二次燃焼ゾーンにおけるキャスト打設部上端近傍の水管の外観を Fig. 2 に示す。水管は付着灰によって覆われているが、排ガス中の硬質粒子の衝突によるエロージョンの形跡は認められない。清掃した後の表面は茶褐色や黒色スケールが露出し、結露も認められた。スケールが結露液に溶解した状態では布で簡単に拭きとれ金属面が露出する箇所もあった。これに対して B 工場の水管は、清掃した後も硬質のスケールが厚く固着していることが確認されている。

A, B 両工場の二次燃焼ゾーンから抜管された水管の断面肉厚分布の例を Fig. 3 に示す。B 工場での最大減

Fig.2 Appearance of waterwall tube above the refractory wall.

肉速度は 0.03 mm/year 程度で、ボイラ設計基準として通常用いられている最大くされ代 (0.1 mm/year) の約 1/3 以下と小さい。これに対して低 O_2 燃焼を実施した A 工場における減肉速度は約 0.36 mm/year で、最大くされ代の約 3.6 倍、B 工場における減肉速度の 12 倍と急速な腐食減肉を生じており、このペースで腐食が進めば 4～5 年以内で抜管・取替えが必要になる。

A, B 工場から抜管した水管の断面顕微鏡組織を Fig. 4 に示す。低 O_2 燃焼を実施した A 工場においては多層スケールが約 200 μm 以上の厚さで成長している。このような多層スケールは、CO を主体とした未燃性ガスの二次燃焼に伴う急激な温度変動によってスケールの損傷と修復再生が繰り返されるために厚く多層に発達するも

のと考えられる。急激な温度変動によってスケールの密着性が低下すれば、水管からの熱伝導によるスケールへの冷却効果も低下するため、付着灰成分による腐食性が増大するとともに、排ガス成分もスケール/金属界面に容易に到達できる。これに対して B 工場における水管の断面組織には、ち密なスケール層が 100 μm 程度の厚さで密着しており、多層構造を示さない。このことは、発達するスケール層が熱化学的に安定成長していたことを示唆する。

2.3 水管スケール分析

A, B, C 工場から抜管した水管の火格子面上からの各主要部位における断面肉厚分布とスケール成分の分析結果を Fig. 5 に示す。A 工場における水管では、キャスター打設部上端の火格子面上約 7.8 m の部位で最大減肉量を示し、火格子面から上方に離れるにつれて減肉量

Fig.3 Thickness distribution of waterwall tube in Plant A and Plant B. Numerals in figure indicate the tube thickness in mm at corresponding positions.

Fig.4 Micrographs at the cross-sectional surface zone of waterwall tube in Plant A and Plant B.

Fig.5 Thickness distribution of waterwall tube and main scale component on tube as a function of height from stoker level.

は軽減される傾向にある。またキャスター打設のない C 工場においても、火格子上約 9 m にある二次燃焼ゾーンにおける水管の減肉量が最も大きい。一方、スケール中の SO_4^{2-} や Cl, Zn, Pb 等の含有量と腐食量との間に明瞭な相関関係は認められない。とくに、強い腐食作用を持つ Cl の濃度が高い部位が必ずしも最大の腐食減肉を生ずるとは限らない。

A, B 工場から抜管した水管表面部の断面 EPMA 面分析結果を Fig. 6 に示す。低 O_2 燃焼を実施した A 工場の水管では K, Na, O, S, Zn, Cl, Pb 等の大部分の環境側成分がスケール層全域で高濃度検出される。これに

対して 10% O_2 燃焼を実施した B 工場の水管の場合、スケール内層では Pb, Zn, S, Cl がほとんど検出されない。また、水管付着スケールの化学分析と X 線回折 (XRD) 結果を Table 1 に示す。高温腐食に強く関与していると思われるアルカリ金属や Pb, Zn 等の重金属の塩化物あるいはこれと硫酸塩との複化合物が A 工場の水管スケールにおいて高濃度検出されたが、B 工場の水管スケールでは当該温度で熱的に安定な硫酸塩が主体であった。前述のとおり、低 O_2 燃焼条件で生成する多層スケールは金属との密着性が悪いうえ各層の密着性も低いため、付着灰からの重金属類や塩化物がスケール中へ

Fig.6 Secondary electron and characteristic X-ray images at the cross-sectional surface zone of waterwall tubes in Plant A and Plant B.

Table1 1 Result of scale analyses on waterwall tube.

Analysis point		Chemical compositon (wt.%)								Major constituents identifies
		Fe	Ca	Pb	Zn	Na	K	Cl	S	
Plant A	Front wall	46.8	0.41	4.87	2.84	1.62	3.49	4.01	9.08	Fe_2O_3 , β - FeOOH , α - FeOOH
	Side wall	34.2	0.37	13.4	1.57	0.42	2.60	4.97	1.61	Fe_2O_3 , KPb_2Cl_5 , K_2ZnCl_4
Plant B	Front wall	25.5	1.50	1.54	4.56	2.32	8.62	0.98	9.63	α - Fe_2O_3 , K_2SO_4
	Side wall	21.9	2.70	2.47	3.93	2.25	7.39	2.16	8.49	α - Fe_2O_3 , K_2SO_4

容易に侵入できる状況にあるとともに、これら多成分系低融点物質の凝縮に起因した溶融塩腐食反応の可能性が示唆される。これに対して、B工場の10%O₂燃焼で生成するスケールはち密で金属との密着性も良好なために、金属温度と同程度にまで冷却され、しかも重金属や塩化物のスケール中への侵入、凝縮が困難な状況にあるものと考えられる。

3. 焼却炉各部位における腐食環境解析実験

3.1 環境解析実験

燃焼条件の相違による腐食雰囲気の変化を調べるために、A工場においてTable 2に示すような3種類のO₂濃度条件下で燃焼実験を行い、Fig. 7に示すようなストーカ上部(燃焼室:S1)、炉上部(二次燃焼ゾーン:S2)、ボイラ入口(S3)で腐食環境の解析を試みた。

各部位におけるCO濃度の測定結果をFig. 8に示す。CO濃度は、ストーカ上部(S1)ではRUN 1からRUN 3のいずれの場合も約2~6%と高濃度であるが、

Table 2 Operating condition for experiment.

No. of RUN	O ₂ % in chimney
1	6.0
2	8.0
3	10.0

- S1 : Upper part of stoker
- S2 : Furnace top (Secondary combustion zone)
- S3 : Boiler entry

Fig.7 Schematic cross section and testing section of municipal waste incinerator (Plant A)

炉上部(S2)においてはRUN 1からRUN 3へO₂濃度の増加に伴い急激に低下している。

ボイラ入口(S3)もまた炉上部(S2)とほぼ同様のCO濃度変化を示している。

10%O₂燃焼時と低O₂燃焼時のストーカ上部と炉上部排ガス温度の経時変化をFig. 9に示す。10%O₂燃焼

Fig.8 CO concentration at different parts of the incinerator furnace as a function of O₂ concentration.

Fig.9 Temperature history of the combustion gases as a function of O₂ concentration at two points of the incinerator furnace.

を行った場合(b)の排ガス温度は、ストーカ上部(S1)で1000°C程度の高温に達し、しかも燃焼状況を反映して温度変動も著しいが、炉上部(S2)では820°C程度で温度変動もあまり著しくない。これに対して低 O_2 燃焼の場合(a)には、逆にストーカ上部では850°C~950°Cで温度変動も比較的緩やかであるが、炉上部では1050~1200°C程度にまで上昇し、しかも激しい温度変動を生じている。

以上のような実験結果は、10% O_2 燃焼では燃焼に必要な O_2 量が十分なためにストーカ上部燃焼室で完全燃焼が達成できるのに対し、低 O_2 燃焼においては高濃度の未燃性ガスが燃焼室から炉上部の二次燃焼ゾーンにまで到達し、ここで急激な燃焼(二次燃焼)が可能となる状況を示唆している。したがって二次燃焼ゾーンに位置する水管部は、低 O_2 燃焼時には10% O_2 燃焼時よりも相当高温の熱変動下にさらされることになる。

3.2 管壁温度解析実験

A工場のキャスター打設上端部の水管の管壁温度の測定結果をFig.10に示す。ここでは、燃焼室内の管壁温度を直接測定することができないため、炉壁外側の管壁温度を測定した。管壁温度は、キャスター打設部では170°Cであるが、上端より150 mm 上部の燃焼室排ガスに直接暴露される位置で177°C、さらに400 mm 以上の上部では200~210°Cにまで上昇している。管壁温度を測定したA工場のボイラでは、定格の飽和蒸気温度が211°Cであることから、測定位置1000 mmの炉壁外側の管壁温度は水管内の飽和水温度とほぼ同一と考えられ、それゆえ測定した炉壁外側の管壁温度は水管内の飽和水温度とほぼ等価であると推測できる。排ガス中に

直接暴露されている水管の管壁温度は通常、管内飽和水温度より30°C程度高くなっている。したがって、燃焼室内の管壁温度は排ガス中に直接暴露されている箇所においてそれぞれ30°C程度高い値であると推定される。いずれにしても、二次燃焼ゾーンではキャスター打設部の上方において水管の管壁温度が急上昇しているとみて間違いない。

4. 考 察

以上のような腐食環境ならびに損傷事例の解析結果に基づいて、低 O_2 燃焼によるボイラ水管の異常減肉の発生要因について以下に考察する。

低 O_2 燃焼を行っている炉の燃焼室では一般に還元性雰囲気になりやすく、これが腐食に重大な影響を及ぼすことがまず考えられる。これに関しては、L. D. Paulらが、ごみ焼却ボイラの付着灰と、ガス条件をシミュレートした条件下で酸化・還元雰囲気による実験を展開しており、その結果によると、酸化>酸化・還元>還元の順に腐食量が大きいが、還元性条件がアルカリハロゲン化物の蒸発過程を通して腐食を促進すると報告している⁷⁾。また中川らは、還元雰囲気中における腐食では、腐食量が急激に増大する限界HCl量が存在し、HCl濃度が0.1%以下であれば腐食は全般に軽微であると報告している⁸⁾。Fig. 5に示したようにスケール中の Cl^- 濃度と最大減肉量との間に明瞭な相関性がみられないことや、都市ごみ焼却炉のHCl濃度は通常0.1%以下であることから⁹⁾、還元性雰囲気でのHClガスによる腐食減肉への直接的な影響は小さいと考えられる。

一方、大塚らによると、Pb、Znの存在は例えば塩化物共晶系などの形態で灰の融点を下げることにより熔融塩の化学的性質を変化させ、一般的に熔融塩腐食を加速することが指摘されている¹⁰⁾。Fig. 5に示したように、スケール中のPb、Zn濃度は低 O_2 燃焼を行っている炉のスケールで著しい増加傾向にあるが、濃度と最大減肉量との間には明瞭な相関性がみられず、これもまた直接的な要因とは考えにくい。

低 O_2 燃焼によるごみボイラ水管の異常減肉は、高濃度が発生する未燃性ガスが急激に燃焼している炉上部の二次燃焼ゾーンで発生している。水管の一部にキャスターが打設されている場合には、打設上端部より数百mmの範囲で異常減肉している。キャスター打設上端部はFig.10に示したように管内飽和水温度の急激な上昇に伴い管壁温度が急変する箇所である。このことから、管壁温度の急変部において未燃性ガスの急激な燃焼による排ガス温度の上昇とともに急激な温度変動が生じるため、スケールが剥離あるいは割れなどの損傷を受けることにより保護性を失い、金属面への腐食性物質の侵

Fig.10 Temperature distribution of waterwall tube surface.

Fig.11 Process of accelerated thickness reduction of water wall tube under operation at low air ratio.

入を容易にするためにスケールの損傷と修復・再生が繰り返され、異常減肉に至るものと考えられる。

上記のようなごみ焼却炉主要部位での環境解析と水管の腐食損傷解析に基づいて、低 O_2 燃焼による異常減肉の要因を考察すると Fig.11 のようにまとめることができる。要するに、保護性酸化物スケールの破損に対してはまず、CO の二次燃焼に伴う排ガス温度の急変が必須条件であり、これによって生じたスケール中の欠陥を通して塩化物等を中心とする腐食性ガスがスケール/金属界面に容易に到達できるようになり、これがスケールの密着性の低下を招くとともに熔融塩腐食の誘因にもなる。さらに一方では、密着性スケールの厚さの減少に伴って金属表面温度が上昇するため、低～中 O_2 燃焼に特有の低融点物質による熔融塩腐食¹⁰⁾ もまた促進され得るものと考えられる。

5. 結 言

低 O_2 燃焼によるごみ焼却炉ボイラ水管の異常減肉の原因究明を目的として、燃焼条件の異なる A, B 工場の環境解析と水管の損傷解析を中心に比較検討した。

低 O_2 燃焼によるごみボイラ水管の異常減肉は、高濃度に発生する未燃性ガスが急激に燃焼している炉上部の二次燃焼ゾーンにはほぼ限定され、水管の一部にキャスターが打設されている場合は、打設上端部より数百 mm の範囲で異常減肉が深刻である。しかし、10% O_2 のような高 O_2 燃焼条件においては異常減肉は発生しない。

両者の比較から、低 O_2 燃焼によって発生した高濃度 CO の二次燃焼に伴う排ガス温度の急上昇と著しい温度変動によってボイラ水管表面の保護性酸化物スケールが破損し、これによって生じたスケール中の欠陥を通して塩化物等を中心とする腐食性ガスがスケール/金属界面に容易に到達し、スケールの密着性の低下を招くとともに熔融塩腐食の原因となる。一方では、密着性スケール厚さの減少に伴って金属表面温度が上昇するため、低融点物質による熔融塩腐食が促進され、結局これらの複合的損傷要因に起因したスケールの劣化-再生の頻繁な繰り返しが異常減肉を招いたものと結論される。

(Manuscript received January 22, 1998; in final form June 3, 1998)

文 献

- 1) Y. Kawahara and M. Kira: *Corrosion*, **53**, 241 (1997).
- 2) 高橋幸夫, 塚上八十治: 学振 123 委研究報告, **34**, 363 (1993).
- 3) 基 昭夫, 吉葉正行: 防食技術, **39**, 192 (1990).
- 4) A. L. Plumley, G. Kerber and W. Herrmann: *Tech Ueberwach*, 31 (1990).
- 5) 占部武生, 基 昭夫, 石井宏之, 杉山文武: 東京都清掃研究所平成 3 年度研究報告, 100 (1993).
- 6) 基 昭夫, 占部武生, 麿沢良策: 都市清掃, **46**, 255 (1994).
- 7) L. D. Paul and P. L. Daniel: *Corrosion*/93, Paper No.216, NACE (1993).
- 8) 中川精和, 松永康夫, 北川正樹: 学振 123 委研究報告, **34**, 409 (1993).
- 9) 占部武生, 基 昭夫: 廃棄物学会論文誌, **7**, 178 (1996).
- 10) 大塚伸夫, 工藤超夫: 材料とプロセス, **7**, 674 (1994).