Review

Current Issues of Ash Deposition and Corrosion on Waste-to-Energy Plant

Hiroshi NAGANUMA^{*1†}, Yoriaki SASAKI^{*1}, Ichiro NARUSE^{*2}, Ryo YOSHIIE^{*2}, Yasuaki UEKI^{*2},
Yoshihiko NINOMIYA^{*3}, Juan CHEN^{*3}, Manabu NOGUCHI^{*4}, and Hiromitsu CHO^{*4}

(Received August 4, 2016)

廃棄物発電設備の灰付着と腐食に関する現状と課題

長沼 宏^{*1†}, 佐々木頼明^{*1}, 成瀬一郎^{*2}, 義家 亮^{*2}, 植木保昭^{*2},
二宮善彦^{*3}, Juan CHEN^{*3}, 野口 学^{*4}, 長 洋光^{*4}

Some ash particles in solid wastes adhere on the heat exchanger tube surfaces inside incinerators. The ash deposition may cause such troubles, heat transfer inhibition, operational problems and high temperature corrosion. The authors have conducted the fundamental research for a surface treatment technology, using a thermal spray coating technique to reduce the deposition and the corrosion. First, this paper reviewed the previous studies on the deposition and the corrosion, such as characteristics of wastes, formation of ash and mechanisms in the incinerators. Then, the corrosion mechanisms were reported by means of our analysis and thermo-equilibrium calculations of the interfaces between the tube surface and the deposition. Moreover, the recent countermeasures against the ash deposition and the hot corrosion were reviewed, and their effectiveness and feasibilities were evaluated.

廃棄物焼却プラントの熱交換器では管表面にごみ中の灰が付着し、伝熱阻害や運転障害、高温腐食などの問題を引き起こす可能性がある。それらの課題解決に向けて、著者らは灰付着・高温腐食低減を可能とする伝熱管の表面改質技術開発に関する基礎的な研究を実施した。本報では、廃棄物焼却炉内での灰付着・高温腐食の機構についてレビューするとともに、本研究で実施した分析・熱力学平衡計算結果によって腐食機構を考察した。また、最近の灰付着・腐食の測定・評価方法や従来提案されている課題解決策を整理し、解決策の有効性や実現性について評価した。

Key Words

Waste-to-Energy plant, ash deposits, high temperature corrosion, thermal spray coating

1. はじめに

日本の廃棄物資源のうち一般廃棄物（ごみ）の中間処理方法は、直接焼却が 79.6%（平成 25 年度）¹⁾ と高く、焼却の際に発生する熱エネルギーの有効利用が重要な課題になっている。また、廃棄物（プラスチック類を除く）

はライフサイクルの中で大気中の CO₂ を増加させない『カーボンニュートラル』な特性を持つバイオマスエネルギーとして、平成 21 年 6 月に制定された『バイオマス活用推進基本法』²⁾ に基づき、環境省により『廃棄物系バイオマス利用推進事業（平成 23 年度～ 24 年度）』³⁾ が実施され、

※1 Tohoku Electric Power Engineering & Construction, Co., Ltd.
53, Shinnakahori, Iidoi, Rifu, Miyagi-gun 981-0113, Japan

※2 Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Japan

※3 Chubu University
1200, Matsumoto, Kasugai-shi, Aichi 487-8501, Japan

※4 Ebara Environmental Plant Co., Ltd.
11-1 Haneda Asahi-cho, Ohta-ku, Tokyo 144-0042, Japan

† Corresponding author: th1995011@tohatu.co.jp

※1 東北発電工業株式会社
〒 981-0113 宮城郡利府町飯土井字新中堀 53

※2 名古屋大学
〒 464-8603 名古屋市千種区不老町

※3 中部大学
〒 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

※4 荏原環境プラント株式会社
〒 144-0042 東京都大田区羽田旭町 11-1

クリーンエネルギー源としてさらなる利用効率の向上が期待されている。そのため、発電設備を付帯する廃棄物焼却プラントは、貴重な分散型地域エネルギー源として導入が推進されている。しかし、廃棄物発電設備において熱エネルギーを回収する廃熱ボイラでは、スラッシングやファウリングと呼ばれる灰付着に起因した伝熱阻害や運転障害が生じており、発電効率は現状で平均 12.03%¹⁾と低水準で推移している。また、これらの付着灰除去のために、場合によっては数ヶ月に一度の割合で開放点検を行わなければならない、施設の稼働率低下も余儀なくされている。さらに、回収する熱エネルギーを蒸気に変換する発電設備において発電効率向上を図るためには、熱力学サイクル上、蒸気の高温化を必要とするが、前述した灰付着のみならず廃棄物中に含有する塩化物等に起因した激しい高温腐食によって実現はできていない。

これらの課題に対し、当時の通産省(MITI)と(独)新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)により、高効率廃棄物発電システムに関する技術開発が精力的に実施された(平成3年度～平成11年度)⁴⁾。特に、高温高効率焼却炉や耐腐食性過熱器管材料を中心に技術開発が行われた結果、高蒸気条件(500℃, 9.8 MPa)による発電設備の新設に繋げるとともに、高温腐食機構の解明や伝熱管における肉盛溶接・溶射技術の躍進に貢献した。同プロジェクトでもその有用性を期待された表面改質技術のひとつである溶射技術は、様々な運用条件やプラントに柔軟に対応できるとともに、既設の伝熱管に対しても施工できることから、前述した低い発電効率を余儀なくされているプラントに対しても、何らかの課題解決策を提示できる可能性を示唆している。

一方、著者らの研究グループでは、すでに石炭火力プラントにおいて、溶射技術を用いた灰付着低減に関する表面改質技術を開発しており^{5) 6)}、灰付着量制御に関する知見を蓄積してきた。そのため、著者らのグループは環境省プロジェクト(環境研究総合推進費)により、平成24年度から26年度にかけて溶射技術を用いた灰付着低減技術の基礎的研究を実施し、廃棄物発電設備における灰付着機構とその低減技術に関する調査と知見の蓄積、材料開発等を行った⁷⁾。

本報では、その研究で得られた成果の一部として、廃棄物焼却プラントにおける腐食と灰付着に関する知見について既往研究の事例とともに概説する。

2. 廃棄物と灰分

2.1 燃料としての特徴

廃棄物を発電用のエネルギー源として捉えた場合、全国各地に分散した比較的高い発熱量を持った燃料として位置づけることができる。また、プラスチック類以外は燃焼時の二酸化炭素排出量の算定から除外できるなど、電

源確保や環境負荷低減という観点からも付加価値の高い燃料であるといえる。ここで、廃棄物を含めた各燃料について、発熱量(低位)と燃料中に含まれる硫黄分、塩素分を整理したものを図1に示す^{8) ~10)}。本図より、廃棄物は塩素濃度が硫黄よりも高いことが分かり、これが後述する腐食や灰付着機構に大きく影響することになる。一方、石炭(瀝青炭)は廃棄物とは反対に硫黄濃度が塩素よりも高いことから、燃焼中に発生するアルカリ塩化物が比較的融点の高い硫酸塩へと変化しやすい条件が形成されることになる。このことは、付着した塩によって引き起こされる伝熱管の腐食機構ならびに灰付着を引き起こすアルカリ化合物の伝熱面への凝縮機構にも影響する。また、木質バイオマス燃料では塩素濃度が硫黄と同程度であることから、廃棄物ほど塩化物による影響が深刻化することは少ない。

2.2 灰の由来、生成

一般廃棄物発電設備における灰付着・腐食を考えるうえで最も重要となる塩素は、家庭系ごみの場合、主に容器包装やラップなどのプラスチックごみに由来しており、全塩素の約75%を占めている¹¹⁾。ごみ中の塩素と実際に伝熱面上の付着層に含まれる塩素の含有率には明確な相関があるので^{12) 13)}、プラスチック混入率はプラント伝熱管の寿命に直接影響する。しかし、日本では持続可能社会への転換の機運が高まり、2000年に循環型社会形成基本法¹⁴⁾が制定されて以来、リサイクル関連法が施行され、廃棄物総量が減少している。プラスチックごみに関しては、プラスチック容器包装が資源化されることで、横浜市を例にとると焼却率が96.4%(2001年度)から50.0%(2008年度)に減少している¹⁵⁾。このことによる塩素の

図1 各種固体燃料の発熱量と燃料中の塩素・硫黄含有率(dry)の比較^{8) ~10)}

減少は、伝熱管腐食量の低下という良い側面を持つ一方、ごみ発熱量・発電量の低下¹⁶⁾という負の側面も含むことになる。

揮発性金属元素のうち、灰付着・腐食に関係するものとして亜鉛が挙げられるが、これはめっきやポリ塩化ビニル (PVC)、インク、塗料、顔料、ゴム、植物栄養剤などに使用されており、加工木材にも微量含有している。燃焼時の亜鉛の揮発は比較的低温から始まり、特に PVC 中の亜鉛化合物は 500℃ で約 80% が揮発する¹⁷⁾。同様に問題となる鉛は、バッテリーやガラス製品、電気器具、電球、織物、ゴム、革などに含まれており、PVC の安定剤としても使用されている。亜鉛と鉛の放出挙動は複雑で、ガス組成、温度、灰組成で大きく変化し、一般的な廃棄物焼却条件下ではガス中の HCl が多いためにこれらの金属元素は塩化物となることが多い¹⁸⁾。なお、アルカリ金属 (Na や K) が多い場合は、亜鉛と鉛の塩化物生成は抑制される。

アルカリ金属は、塩化物、炭酸塩等の形態、または有機物と結合してごみ中に存在しており、それらは燃焼過程で水酸化物、酸化物および塩化物蒸気形で放出され、熱交換器内では一般的に気相で存在している。また、アルカリ金属は、家庭系ごみや紙類、ガラス製品、建築廃材など多くの廃棄物に含まれており、焼却条件によるものの燃焼後はガス中の HCl の影響により塩化物へと変化する。しかし、後述するとおり、ガス中の SO₂/SO₃ 濃度によって、硫酸化合物に変化し HCl を放出してしまう。さらに、アルカリ塩化物は灰付着・腐食機構に亜鉛や鉛と同様に重要な役割を果たすことになる。

3. 既往の灰付着・腐食機構と本研究で得られた知見

3.1 灰付着・腐食の機構

3.1.1 ガス腐食 (Active oxidation)

図 2 に、伝熱管表面上で生じる灰付着と腐食機構に関する概略図を示す。本図は、既往文献^{19) 20)}で整理された基本反応式・模式図に、文献調査や本研究で得られた腐食・灰付着機構に関する知見を追記して整理した。酸化雰囲気においては、伝熱管表面に密度が高く均一で熱力学的に安定な酸化皮膜が形成され、それが酸素や他のガス成分に対し一定の障壁となり、特に Cr 酸化物は高い保護性を持つ。酸化皮膜の厚さは時間の 0.5 乗に比例する放物線則に則った速度で成長するものの、Cl₂ や HCl ガスは酸化皮膜の空隙や亀裂を経路として内部へ拡散する可能性があり、金属素地と酸化皮膜界面に到達した後、金属素地と直接反応して塩化物を形成することになる。通常の燃焼ガス雰囲気では、塩素系ガス成分として HCl が安定して存在する温度域が広いものの、Fe₂O₃、PbO、CuO などの金属酸化物が触媒となり、HCl を酸化してしまい腐食性の高い Cl₂ ガスになってしまうこともある。この

反応は Deacon 反応 (図 2 参照) と呼ばれ、遅い反応であり、かつ水蒸気分圧が高い場合には進行し難い。実際に、水蒸気が腐食量を減少させるという事例もあり、これは式 (1) に示す Deacon 反応と図 2 に記載した Hargreaves 反応を抑制するという機構で説明されている²¹⁾。しかし、前述の触媒の存在下で、廃棄物燃料中の成分の不安定性、変動性を考慮すると、本反応による Cl₂ ガス生成は十分起こりうるものと考えられている。

金属と酸化皮膜界面では酸素の濃度が低いため、式 (2) から (4) が示すように、FeCl₂ や CrCl₂ といった塩化物が熱力学的に生成し易い条件となる。生成されたこれらの金属塩化物は、金属素地と酸化皮膜間では高い蒸気圧になるため揮発が進むことになる。一般的に、対象となる塩化物の蒸気圧が 10.13 Pa (10⁻⁴ atm) 以上の時に腐食量が大きくなるとされており、その時の温度が圧力の指数をとって T₄ として整理されている (後述)。この T₄ は融点 T_m より常に低い傾向にあり、これが融液が無い場合でも高い減肉を引き起こす論拠となっている²²⁾。

これらの金属塩化物蒸気は外側へ拡散し、金属界面から遠ざかるにつれて周囲の酸素分圧が上昇するため、式 (5) および (6) のように金属酸化物へと変化する (図 2 【A】参照)。このように形成された酸化物は上記の本来の酸化皮膜と比較すると空隙が多く脆い構造となるため、ガス成分の拡散を容易にする。また、溶融塩に対する耐食性を低下させるとともに、この空隙を多く含む構造は、酸化皮膜の剥離を促進させる。そのため、塩化物による腐食減肉は放物線則ではなく時間とともに直線的に増加する直線則に近づく傾向となる。

M: Fe or Cr

これらの反応 (後述する Cl₂ 生成反応、式 (11), (13) および (14) を含む) で生成された Cl₂ ガスは基本的に外側へ拡散するが、一部が金属素地へ向かい前述のサイクルが繰り返される。この腐食サイクルは Active Oxidation と呼ばれ、潜伏時間無しに開始される。このときの腐食量は、酸化物と塩化物の形成量の関係によって、酸化による重量増と塩化物の揮発による重量減の放物線-直線則、または塩化物生成の線形則に従う²²⁾。

3.1.2 その他のガス腐食

HCl も保護酸化皮膜の消失、破壊に影響し、揮発性の高い FeCl₃ が生成して腐食速度を加速させる。ガス中に HCl が存在しない場合は、連続的な空隙の無い酸化皮膜が形成されるものの、0.1 vol% の HCl 存在下では空隙

図 2 廃棄物焼却プラント伝熱管における腐食と灰付着機構の概略図 (※ 既往文献 19) 20) で整理された基本反応式・模式図に、本研究で得られた腐食・灰付着機構に関する知見 (*) を追記して整理した)

の多い Hematite 層が生成する。しかし、酸化皮膜は未だ連続的である。HCl が 0.2 vol% に至ると酸化皮膜はポーラスで不連続的になり、0.8 vol% では Hematite 層は完全に崩壊し、また Magnetite 層は不規則でポーラスとなる。2.0 vol% に至ると全ての酸化皮膜が破壊し、腐食性ガスは FeO または素地と直接反応してしまう²³⁾。

一方、還元雰囲気では、塩化水素ガスが直接金属素地と反応し、金属塩化物が生成される。この場合の腐食サイクルは金属塩化物の揮発に支配されるので、腐食速度は雰囲気温度の影響を強く受ける。HCl/N₂ における腐食速度則は、塩化物の成長速度と、生成した塩化物が揮発する速度のいずれが律速になるかに依存している。500℃ 以下では金属素地上に保護性のある鉄塩化物が形成されるため、腐食反応による重量増加は時間に対して放物線則になり、一方、それより高温域では重量が放物線則で増加した後、時間に対し直線的に減少する。おおよそ 800℃ 以上では揮発速度が速いので、塩化物の成長速度が律速となり、腐食減量は時間に対して直線的になる¹⁹⁾。還元雰囲気ではガス中の CO も腐食に影響し、高 CO では HCl 濃度が 200 ppm を超えると CO による腐食減量は放物線則から直線則に移行するといわれている²⁴⁾。

酸素と HCl が共存する場合、低融点 FeCl₃ の昇華によって式 (7) のとおり加速的な腐食が生じる。一方で、還元雰囲気では保護酸化皮膜が存在しないため、HCl による Fe の腐食速度は高くなるという報告事例もある¹⁹⁾。また、鉄酸化物スケールも HCl 存在下では式 (8) に従って FeCl₃ が生成してしまう。

付着層における溶融塩化物も腐食に影響し、その金属化合物としては Na, K, Pb, Zn が関与するという報告が最も多い。アルカリ塩化物による腐食は 400℃ 以上で大きくなる。その他に、Ca も HCl ガスと反応して他の塩化物と共晶物を構成し低融点塩化物を生成する (図 2 【B】参照)。式 (9) の反応は 550℃ ~ 700℃ で進行し、過熱器管上に付着物を形成しやすいと指摘されているものの²⁵⁾、著者らの行なった実機の付着灰分析結果 (後述) からは、それよりも低いメタル温度の蒸発管と過熱器管上の両方からそれらが検出された。また、後述するとおり、熱力学平衡計算上でもそれらの化合物が伝熱管-付着層の界面で融液として存在するという結果を計算で得た。

塩化物蒸気圧が高い場合、灰付着層とその近傍の金属素地表面で前述のガス腐食と似た機構の腐食が誘引される。Cl₂ ガスの生成は、金属と腐食層の塩化物間の反応により、またはアルカリ塩化物の硫酸化合物への変化によって起こる。また、灰付着層内の塩化物は低融点

共晶物を生成し、酸化皮膜の融解を促進する。塩化物は固相であっても灰付着層内で SO₂/SO₃ ガスと反応し硫酸化合物を生成するが、水蒸気が共存する場合は HCl ガス、無い場合は Cl₂ ガスも生成する。十分な滞留時間や一定の SO₂/SO₃ 濃度であれば、伝熱管に付着する前に硫酸化合物へ変化してしまう。この気相中の変化については、Deuerling *et al.* が捕捉粒子の分析によって²⁶⁾、Montgomery *et al.*²⁷⁾ や Reichelt *et al.*²⁸⁾ が付着灰の分析によって確認しており、後流側のガス中の HCl 濃度が増大し、SO₂ 濃度が減少することでも裏づけされている²⁷⁾。また、この反応については Zn や Pb といった重金属類においても凝縮量を評価することで確認されている²⁹⁾。しかし、SO₂/SO₃ ガスの消費と HCl の放出、さらには対流伝熱域を燃焼ガスが通過することによるガス温度の低下によって、後流側のおおよそ 300℃ 以下では灰付着層中の塩化物含有率は高くなる^{26) 27)}。これは、灰付着層がエコノマイザ管上に成長したものであり、付着灰粒子は大部分が固相で、後述するような融液がほとんど無いことに起因する。この温度条件において小径で存在する粒子は、気相から凝縮した塩化物が多くなる傾向にあり、大径側は珪酸塩や硫酸塩が多くなる。つまり、塩化物含有率が高い微粒子 (1.0 μm 以下)^{26) 30)} だけが熱泳動等で捕捉され、慣性衝突する珪酸塩および硫酸塩系の粒子はほとんど管上に捕捉されないうえに、アルカリ硫酸化合物はこの温度域では熱力学的に安定ではないためである。さらに温度が低下すると塩化物、硫酸化合物含有率はともに減少する。

アルカリ塩化物の硫酸塩への変化は速い速度で進行し、灰付着層においては特に外側 (ガス側) で生じる。ここで、式 (10) において硫酸化合物の生成が促進されるためには、一定の O₂ 濃度が必要となるので、低 O₂ 雰囲気では塩化物に比べて融点の高い硫酸化合物への変化が抑制され、厳しい腐食環境が創出されてしまう。

式 (10) の反応で生成した HCl はほとんどがガス側へ放出されるが、そのうち内部へ拡散したのものによって、金属塩化物 (FeCl₂, FeCl₃) が生成される。この塩化物は前述のガス腐食と近い反応で酸化物へ変化する際に HCl や Cl₂ を生成し、再び金属素地へ向かって腐食を助長してしまう。

式 (10) および式 (11) が示すように、これら固相の硫酸化合物への変化は SO₂ または SO₃ によって起こるが、SO₃ による反応が格段に速い。実際はガス中の SO₃ 濃度はわ

ずかであるものの、 Fe_2O_3 などの金属酸化物が触媒となり SO_2 から SO_3 への転換を促進させていることが知られている²⁵⁾。このことは、灰付着層内部での塩化物の硫酸化合物化を促し、金属表面に近い場所での塩素ガス生成につながる(図2【C】)。

一方、塩化物の SO_2/SO_3 ガスとの反応による Cl_2 ガス発生については、塩化物の金属酸化物との反応による機構も報告されている。これらの反応によって Cl_2 分圧が高くなり、前述の腐食反応と同様に進行する。また、式(13)～(15)が示すように、アルカリ塩化物が伝熱管金属酸化物と直接反応し、保護性の無い固相を形成するとともに Cl_2 ガスや HCl ガスを生成する。特に、高温域(600℃)ではオーステナイト系ステンレス材料におけるCr酸化物とアルカリ塩化物が反応し、保護性の低い皮膜の生成・Cr酸化物の再生成をとおり、伝熱管表面に上層(Hematite)と下層(Fe, Cr, Niなどで構成されるスピネル形酸化物)の二重層を形成させてしまう³¹⁾。一方、アルカリ硫酸化合物は同温度域ではCr酸化物とは反応しないため、腐食は増大しない。

式(16)のように、Cr含有率の高い伝熱管における粒界面のクロム炭化物が選択的にアルカリ塩化物で腐食される反応も報告されている。腐食反応が下式の機構か、粒界のCr欠乏層の選択的腐食かは判断が難しいが、いずれにしても粒界付近における腐食反応は後述するとおり報告事例が多く、 CrCl_3 の揮発、または伝熱管-酸化物界面における O^{2-} の活量増大に伴う CrO_4^{2-} の溶解³²⁾の観点で考察されている。

3.1.3 溶融塩の影響

塩化物を含む共晶低融点物質が腐食に関係することも多くの報告例があり、灰成分の溶融挙動と灰付着性について、石炭と同様にスラッシング指標を用いて評価した事例もある³³⁾。灰付着機構としては、蒸気の凝縮、飛灰の物理的な衝突・付着(図2【D】)ならびにガス成分とすでに付着している成分との反応が関与している。ストーカ式および流動床式の両タイプの燃焼炉内において飛散している灰粒子の粒度分布は0.5 μmと300 μmにピークを持つバイモーダルであり、微粒子側には気相から凝縮したアルカリ塩化物が、粗粒子側にはSiやCaが多く含まれている²⁶⁾³⁰⁾。灰付着速度や灰組成に関してはガス温度が影響し、伝熱管との界面における温度勾配は塩化物など

のガス中の揮発成分の凝縮の駆動力となるため、ガス温度と伝熱管表面温度の温度差が大きい部位では塩化物濃度が高く、かつ融点も低下する傾向があり²⁰⁾、この温度勾配によって腐食量も増大する³⁴⁾。この大きい温度差は凝縮の駆動力になるだけでなく、腐食生成物の外方拡散や気化も促進させ、前述のActive Oxidationを促進させる。また、流動層プラントにおいて流動層温度を870℃から720℃に低下させると灰付着量が減少し、塩化物含有量も併せて減少したという報告もある³⁵⁾。この時の灰付着層内の元素分析結果から、灰付着量が多い時は塩化物含有率上昇に併せて高融点化合物を形成するSiやCa量も増加していることから、低融点の溶融塩の物理的緩衝作用で固相粒子を捕捉しているものと予想できる。

廃棄物焼却場における加速的な腐食が開始される温度については、条件(溶融塩成分、温度、伝熱管材質等)によって様々であるものの、いずれの報告事例においても、溶融塩の融解が開始される温度に関連付けて説明されている。例えば、Bryersは重金属類塩化物を含む共晶系の塩による腐食が443℃以上で加速されることを示しており²⁴⁾、Salmenoja *et al.*は430℃で付着物の初期溶解温度を確認している³⁶⁾。本研究でも図3に示すとおり、腐食試験等に供したアルカリ塩化物-硫酸化合物-塩化鉛の複合塩の示差走査熱量計(DSC)分析で、約420℃にて融解による大きな吸熱反応を確認している。また、Lai *et al.*はメタル温度が430℃を超える(ガス温度が760℃のとき)と、腐食速度が急上昇すると報告している³⁷⁾。表1²²⁾³⁸⁾が示すように、一般的に付着灰成分のうち融点500℃以下にある低融点共晶化合物の多くはアルカリ金属塩化物とZn, Pb等の重金属塩化物との共晶系で構成されることが知られており、これらが溶融状態で最も激

図3 示差走査熱量計(DSC)による吸熱反応測定結果(塩: 22.5 mol%NaCl -22.5 mol%KCl -22.5 mol%Na₂SO₄ -22.5 mol%K₂SO₄ -10 mol%PbCl₂)

表1 塩化物共晶系の融点一覧^{22) 38)}

Salt mixture	Melting point [°C]	Salt mixture	Melting point[°C]
27NaCl - 73FeCl ₃	156	35ZnCl ₂ - 48NaCl - 17PbCl ₂	350
66ZnCl ₂ - 34FeCl ₃	200	47KCl - 53FeCl ₂	355
68ZnCl ₂ - 32KCl	230	37NaCl - 63FeCl ₂	370
56ZnCl ₂ - 30NaCl - 14PbCl ₂	238	17ZnCl ₂ - 59KCl - 24PbCl ₂	375
51ZnCl ₂ - 43KCl - 6PbCl ₂	238	36NaCl - 39KCl - 25FeCl ₂	380
43ZnCl ₂ - 49KCl - 8PbCl ₂	250	K ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄ - ZnSO ₄	384
48ZnCl ₂ - 52KCl	250	36NaCl - 47PbCl ₂ - 17CaCl ₂	391
82ZnCl ₂ - 18KCl	262	16NaCl - 40KCl - 44PbCl ₂	400
84ZnCl ₂ - 16KCl	262	31NaCl - 69PbCl ₂	410
1CaCl ₂ - 99ZnCl ₂	270	21KCl - 79PbCl ₂	411
39ZnCl ₂ - 50KCl - 11PbCl ₂	275	15FeCl ₂ - 85PbCl ₂	421
89ZnCl ₂ - 11ZnSO ₄	300	31ZnCl ₂ - 69KCl	430
73ZnCl ₂ - 27PbCl ₂	300	9CaCl ₂ - 91PbCl ₂	475
58ZnCl ₂ - 27KCl - 15PbCl ₂	320	49NaCl - 51CaCl ₂	500

しい腐食作用を持つとされている³⁹⁾。これに対して 500℃以上の高温域では、(Na or K)Cl - (Na or K)₂SO₄ 系化合物（共晶点 518℃）などの塩化物-硫酸塩共晶系が溶融するようになり、多くの硫酸塩を交えた溶融塩腐食が問題となる³⁸⁾。また、Galetz *et al.* は Cu が Deacon 反応における触媒効果以外に、融点降下作用を持つとも指摘している⁴⁰⁾。塩化物を含む溶融塩は保護酸化皮膜を破壊するので、SO₂/SO₃ ガスによる金属素地の腐食も引き起こす。

融液が界面に付着または発生した場合は、融液との相互作用により金属のイオン化反応の活性化エネルギーが引き下げられるとともに、腐食生成物が界面から拡散除去されるので、腐食量は各段に増大する。電気化学的には、伝熱管 Fe のアノード反応に対する酸化剤は H₂O や O₂ があげられるが⁴¹⁾、Cl₂ や HCl⁴²⁾、CuCl⁴³⁾ も酸化剤になりうる事例が示されている。廃棄物焼却時に生成される塩化物間の溶融塩においても低融点共晶物質は生成されるが、前述のガス腐食で界面に生成した FeCl₂ や FeCl₃ などの金属塩化物と NaCl や KCl との間にもさらに低い融点の共晶物質が生じてしまうことは特筆すべき事項となる。つまり、ガス腐食と融液による腐食反応は、相互に作用し加速させており、他の固体燃焼条件よりも過酷な環境下であることを示唆している。一例として、溶融塩を用いた腐食試験事例によれば、埋没法による試験において試験灰中の融液量を増やしていくと一定の灰中融液率までは腐食量が上昇するものの、その後融液率の増加に伴って腐食量が減少するベル型と呼ばれる腐食傾向を示した例も報告されている⁴⁴⁾。この例においても、ガス腐食と溶融塩腐食両方の相互作用の重要性が指摘されている。同様の評価は、電気化学的手法で西方らによっても確認されており^{45) 46)}、それらによれば空隙が塩化物溶融塩によって満たされる条件の場合は、カソード反応（酸化剤の還元反応）が抑制されるため、腐食電流が激減する。さらに、薄膜の塩の場合は浸漬条件よりも腐食量が

大きくなることも併せて示されている。これらの事実は、スートブロー等による灰付着層の除去が、腐食量の増大を引き起こす可能性を示唆しており、その影響については実測例も示されている⁴⁷⁾。また、溶融塩は界面付近の酸素分圧を低く保ち、前述した FeCl₂ から Fe₂O₃ への変化で生成する Cl₂ ガスや HCl ガスを内部に留める役割も果たす。ただし、付着灰層内においては、全てが完全溶融しているのではなく、酸化物系の大部分は固相状態で存在する一方、低融点共晶化合物部がわずかに局部溶融している状態であるものと考えられている⁴⁸⁾。

3.2 灰付着層の観察・分析結果に基づく灰付着・腐食機構の理解

灰付着層と伝熱管界面の界面を中心とした観察および分析は、腐食と灰付着の機構理解のために欠かすことのできない重要な手法である。しかし、前述のとおり評価の対象が置かれていた条件・環境は千差万別であるため、その中から共通かつ普遍的な腐食・灰付着の原因を特定することは難しい。そのため、既往研究の報告事例と実際に行なった分析結果を精査しながら、本質に関わる機構を注意深く抽出する必要がある。

著者らの研究グループでは、二つのプラントの蒸発管、過熱蒸気管の付着灰組成について定量するとともに、樹脂で固化した伝熱管と付着層をサンプルとして採取し付着界面の分析を行なった。初めに、プラント A 蒸発管の付着界面の観察・分析結果を図 4 に示す。プラント A は流動床式ごみ焼却施設であり、灰付着層と一緒に抜管した蒸発管の運転時の内部流体温度は約 215℃、排ガス温度は約 700℃になっている。流動床式の場合、条件によって流動媒体 (SiO₂) が伝熱域へ飛散することがあり、その場合は流動媒体による伝熱管の摩耗が生じるので、腐食との相乗効果で減肉がさらに加速されることがある。なお、観察面の研磨法として水溶成分の溶出を防ぐため

図4 プラントA 蒸発管における付着界面の分析結果（上段：SEM 観察画像，ならびに Fe, Cl および S のマッピング分析画像，下段：A 部の拡大観察画像，ならびに B, C 点の定性分析結果）

イオンミリング法を採用した。本図より，付着灰と伝熱管母材の間に複層の Fe 酸化物で構成された亀裂・空隙を有するスケールが存在していることが分かる。また，金属素地表面には Cl やアルカリ金属 (Na, K) が検出されており，これはスケールの亀裂を通過したアルカリ塩化物と金属素地が反応した形跡と考えることができる。また，Zn も同位置に存在していることから， ZnCl_2 蒸気も腐食に関与している可能性がある。マッピング分析結果から，外面側に分布している S 分に対して，素地とスケール間に Cl の分布が見られ，この近傍で塩化物が生成しうる Cl_2 分圧が維持されていることが示唆される。野口ら⁴⁹⁾は，Ni 基鋳造合金における Ni 塩化物の生成について酸素分圧の低下に基づき報告しているが，図4のサンプルではスケールの積層や腐食量，アルカリ金属の濃縮が野口らの報告の対象よりも顕著であることから，それらが Cl_2 の分圧維持に影響しているものと考えられている。アルカリ金属の Cl_2 分圧への影響としては，Grabke *et al.*⁵⁰⁾ が式 (13)，(14) のスケール内部の平衡 Cl_2 分圧について 10^{-5} – 10^{-8} Pa と推算されることを示している。

つぎに，プラント A 過熱蒸気管における灰付着界面分析結果を図5に示す。内部蒸気温度は 230°C 程度，ガス温度は約 600°C と推定している。本図より，蒸発管と同様に Fe 酸化物スケールが表面に積層していることが分かる。また，各層には Cl の濃縮層が見られ，S については蒸発管よりもわずかにスケール内部に浸透している。本分析結果で示される塩素がスケール内部に濃縮する傾向は，前項の腐食・付着機構で説明した理由によるものであり，Sorell²²⁾，図6に示す Covino *et al.* の結果³⁴⁾，Piispanen *et*

*al.*⁵¹⁾，Baxter *et al.*⁵²⁾ も同様の分析結果を示している。アルカリ金属については，蒸発管同様スケール内部にまで到達しており，素地表面において粒界に沿った反応層を観察することができる。蒸発管，過熱器管ともにスケールと金属素地の界面にアルカリ金属が濃縮していることから，本分析対象のガス，灰および温度の条件では，アルカリ塩化物蒸気のスケール内部への浸透・凝縮が，腐食機構の重要な役割を担っているものと結論できる。

灰付着界面における元素分布を評価することは，観察対象の各条件に対応した腐食機構を考察する上で重要となる。そこで本研究では，SEM-EDX を用いて観察対象を格子状に点定量分析を行ない，その定量値をマッピングすることで腐食機構を考察した。前述と同じプラント A 過熱器管界面の定量マッピング分析結果を図7に示す。本図上段左が観察画像と定量分析を行なった格子点であり，その他は Fe, Na+K, Cl, S および Pb の定量分布を示している。本図のとおり，定量値 [wt%] を合わせて表示することで，より詳細な考察が可能となる。まず，Cl やアルカリ金属はスケール内部の金属素地まで到達しており，特に Na+K の金属素地表面左部分（点線 a）の濃縮エリアは Fe の濃縮度と合致していることから， $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M:Na or K) が生成しているものと考察できる。また，b 位置における Pb の濃縮エリアは，Cl や Fe の濃縮と合致しており，前述の表1に示した PbCl_2 と FeCl_2 による共晶物が熔融塩として存在している可能性を示唆するものである。Pb はガス温度と比べて低温の伝熱管表面に，塩化物としてわずかに凝縮するものと考えことができ，実際に断熱層となる灰付着層の外側において Pb 分布はほと

図5 プラントA 過熱器管における付着界面の分析結果（上段:SEM 観察画像, ならびに Fe, Cl および S のマッピング分析画像, 下段: A 部の拡大観察画像, ならびに B, C 点の定性分析結果）

図6 左: 実機伝熱管断面（6日暴露）写真, 右: 界面付近写真（共に, 光学顕微鏡による）³⁴⁾

図7 定量マッピング分析結果（プラントA, 過熱器管—付着層界面）（上段左より, 観察画像（測定格子付記）, Fe, Na+K 分布; 下段左より, Cl, S, Pb 分布）

んど見られず、550℃以上では凝縮量が少なくなるという Jiao *et al.*²⁹⁾ の結果と同様のものとなっている。さらに、定量分布をモル比で評価することで、外層（ガス側）にアルカリ硫酸化合物が形成されていることが明瞭に示されている。以上のとおり、定量マッピング分析を行なうことでより詳細に腐食機構を考察することがさる。

次に、プラント A の灰付着層の組成について、燃焼－赤外線吸収法 (SO_3)、ICP 発光分光分析法 (SiO_2) および燃焼－イオンクロマトグラフ法 (Cl) で分析した結果を図 8 に示す。分析サンプルは、蒸発管と過熱器管（上流側から No.1～3）上の灰付着層を現地で伝熱管側（内側：伝熱管－付着物界面から約 3 mm 高さまで）とガス側（外側：約 3 mm 高さからガス側全て）別々に採取したものをを用いており、伝熱管側とは主に酸化スケール層であるガス反応層の範囲、ガス側とは主に焼却灰由来の付着物の範囲を指す。ここで、同プラントでは蒸発管で排ガスからの熱回収を行なってガス温度が低下した後、次に過熱器管で熱回収を行なっている。また、過熱器管 No.1～3 は、ガス流れに平行して設置された管群のうち、最もガス（外）側に位置した管に対しガス流れ上流（吊下げアーチ部最下部）からガス流れに沿って順次数えた位置であり、排ガスが過熱器管に衝突する付近（吊下げアーチ部最下部）を No.1 とし、そこから下流側 1.6 m 位置を No.2、さらに 1.4 m 位置を No.3 とした。本図より、付着灰中の SO_3 含有率（S 分析値の酸化物換算）は、伝熱管側・ガス側ともにガス流れに従って上昇していることが分かるが、これは前項の『3.1 灰付着・腐食の機構』ならびに前述の定量マッピング分析における考察で記述したとおり、ガス中または付着後に塩化物が硫酸化合物へ変化していることに起因している（式 (10) および (11) に示す反応）。しか

し、伝熱管側の Cl 含有率がガス流れに従って低下している反面、ガス側はわずかに上昇していることから、プラント A の環境ではガス流れ中だけではなく、初期段階の付着層を含む伝熱管側サンプル（図 8 左）では、付着後にもわずかに硫酸化合物へ変化している可能性も考えられる。また、主に固相として伝熱管に慣性衝突する SiO_2 を含む灰粒子は、ガス流れに従って捕捉率が低下していることが分かる。これらの傾向は既往研究結果^{27) 28) 53) 54)}と同様であり、塩化物から硫酸化合物への変化は後述する腐食抑制技術につながる機構となる。

4. 灰付着・腐食の評価・対策技術

4.1 灰付着・腐食の評価

4.1.1 熱力学平衡計算

熱力学平衡計算は様々な物質の熱力学データベースを基に、ギブズの自由エネルギーの変化量が最小となる計算を基本にして化学反応、Predominant（主安定領域作図）、相平衡計算などを行うもので、多くのソフトウェアが開発されている⁵⁵⁾。そのため、固体燃焼に伴う生成ガスの成分・濃度や無機成分の相状態に関する平衡計算を行なうことが可能であり、石炭燃焼⁵⁶⁾や廃棄物焼却条件下の評価ツールとして、盛んに利用されている。例えば、Becidan *et al.* は耐食性向上を目的として添加された硫酸アンモニウムとシリカの効果に関して⁵⁷⁾、Jiao *et al.* は重金属類の凝縮挙動について⁵⁸⁾、Lindberg *et al.* は廃棄物焼却灰の伝熱管上の融液量について⁵⁵⁾、それぞれ熱力学平衡計算を用いて評価している。

本研究では、廃棄物焼却環境における付着灰と伝熱管組成を用いて融液量の温度依存性に関する平衡計算を行なった。伝熱管側の材料として、オーステナイト系ステ

図 8 付着層の定量分析結果 (SO_3 , SiO_2 , Cl) (左：伝熱管側，右：ガス側の付着層) ※位置は蒸発管，過熱器管（上流より No.1～3）

ンレス材料 (SUS304), Ni 基開発材料および Inconel625 の組成を用いて, 実機ボイラのホッパーから採取した灰組成と合わせて計算した融液量を図 9 に示す。本図より, SUS304 では約 450℃から約 820℃まで塩化物複合塩の融液が発生していることが分かる。しかし, Alloy625 や Ni 基開発材料における融液生成は, 約 540℃から狭い温度域に留まっており, 特に後者は生成温度範囲が小さい。このように熱力学平衡計算を用いて灰付着界面における平衡相状態を評価する手法の有効性は, 石炭燃焼環境下でも報告されており⁵⁾, 廃棄物焼却環境におい

ても Born *et al.* によって証明されている⁵⁹⁾。この報告では, KCl と ZnCl_2 の塩と Ni 基合金 (Ni-Cr-Fe-Mo-B-Mn), $\text{O}_2 \cdot \text{Cl}_2$ が添加されて計算されているが, 熔融塩中の合金由来化合物として, CrCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 が比較的高濃度で出力されている。これは, 図 9 で示した SUS304 においても融液の生成温度域が広がる点と共通した傾向として確認することができる。

4.1.2 腐食量の評価・測定

一般的に普及・採用されている腐食評価・試験法を表 2 のとおり整理した。腐食現象の要因調査・評価手法と

図 9 廃棄物燃焼条件における金属と付着灰間の融液量温度依存性計算結果 (上段: SUS304, 中段: Ni 基開発材料, 下段: Alloy 625)

表 2 腐食評価法

実施場所	区 分	方 法
実験室等	損傷材の観察・分析	SEM や EPMA, XRD 等による観察, 界面分析, 生成物同定等
	腐食試験	塗布法 JIS Z 2292:2004
		水蒸気酸化試験 JIS Z 2287:2003
		高温腐食試験 JIS Z 2290:2004
		高温ガス腐食試験 JIS Z 2291:2004
		埋没法 JIS Z 2293:2004
実機 (on-site)	モニタリング	電気化学的試験 JIS Z 2294:2004
	実機挿入	プローブ法 冷却プローブに試験体を装着して, 実炉内に挿入し, 定期的に減肉量を測定
	実機部材の肉厚管理, 減肉量測定	定検時の測定・管理

しては、腐食損傷の対象が入手できる場合は下表のとおりマクロ・ミクロ観察が最も有効となるが、高精度な考察や要因特定が求められる場合や条件・環境から要因を推定する場合は、各環境・条件に合った腐食試験が採用される。通常、実機環境を模擬したガス成分や腐食性の塩を金属材料と接触させて、腐食による反応層の厚さや重量の増減を測定することによって、模擬環境の腐食性や金属の耐食性を評価する方法が最も一般的に行なわれており、次項で示すように多くの報告事例がある。

本研究では、表2の塗布法腐食試験によって腐食量を測定するとともに、腐食や灰付着の温度依存性や機構を考察するために、伝熱管材料と熔融塩の濡れ性に着目して評価を行なった。これは石炭燃焼条件下で検証された手法⁶⁰⁾であり、評価対象の金属(伝熱管材料)板の上に塩を積載し、昇温過程の熔融塩の濡れ性について接触角を測定して評価する静滴法に基づいている。本研究で得られた各種Ni基合金に関する評価結果を図10に示す⁶¹⁾。横軸の濡れ性評価については、Ni基合金も含めた様々な材料を基材(金属板)として使用し、塩化物-硫酸化合物の混合塩(Standard Corrosion Mixture; SCM)をその金属板上に積載して接触角を測定した。雰囲気ガスは図中に示す腐食性ガスを用いた。縦軸の腐食減量については、濡れ性試験と同材質の試験片板上に、同じ塩に対し Al_2O_3 粒子を混合(Al_2O_3 混合比によりAsh1とAsh2を準備)した灰を塗布する塗布法試験により計測した。雰囲気ガスも濡れ性試験と同様の腐食性ガスを用いた。図10より接触角が高い材料を用いることで、腐食量を抑制できることが分かる。つまり、熔融塩と金属素地の接

触面積で腐食量に差が生じることを意味している。このことから、熔融塩含有率が低い(Ash2)と接触角の影響が比較的小さく低接触角側で腐食量増分が鈍化することになり、一方、熔融塩含有率が高い場合(Ash1)は接触角と腐食量との関係が線形に近づく結果となっている。

4.2 灰付着・腐食の対策技術

4.2.1 添加剤

廃棄物に意図的に物質を添加して腐食・灰付着抑制を目指した既往研究は多い。Wang *et al.* は添加剤の効果を①化学的吸収・相互作用、②物理的吸収、③希釈・不活性元素の増大、④抑制・粉化効果の4つに分類しレビューを行なった⁶²⁾。本論でこれまでに記述したとおり、塩化物を硫酸化合物へ変化させることで基本的にその融点は上昇する傾向にあることから、腐食や灰付着を抑制できる可能性がある。Viklund *et al.* は硫酸アンモニウムを添加して SO_3 ガス濃度を増やすことで、腐食量を低減できることを示しており⁶³⁾、付着物中の塩素濃度の減少と硫黄濃度の上昇を例示している。Becidan *et al.* は硫酸アンモニウムとシリカの添加による腐食抑制効果について、熱力学平衡計算によって証明している⁵⁷⁾。Krause *et al.* は下水スラッジを添加することで、 SO_2 ガス濃度を上昇させて、腐食量を低減できることを示している⁶⁴⁾。また、Johansson *et al.* はカオリナイト鉱物の添加や他のバイオマス燃料との混焼で、腐食量を低減できることを実機で確認している⁶⁵⁾。以上のように、それらの効果は明確であるが、研究開発途上のものが多く、また、添加剤の導入と灰処理量の増大によってコスト高も課題になっている。

図10 熔融塩に対する濡れ性(接触角)と腐食量(塗布法)の関係(温度:500℃, 雰囲気:腐食性ガス, 基板:Ni基合金, 灰:接触角測定時は100%SCM, 腐食量測定時はAsh1とAsh2)

4.2.2 伝熱管材料の変更および表面改質技術の適用

腐食性ガスや付着灰と接する伝熱管側からの腐食低減に関するアプローチに関しては、表3のとおり多くの報告事例がある。伝熱管の材質（肉盛溶接や溶射も含む）は使用されている環境に依存し、特に蒸気温度が腐食量に影響することから、前述した加速的腐食が開始される温度（400～450℃）を境に材質の選定方針は区別される。表3のデータは主に高蒸気条件における耐食性評価を目的として研究された知見であり、一般的には350℃以下のメタル温度の条件ではコストの観点から炭素鋼が用いられることが多い。表3のとおり、合金中のNiが耐食性に寄与する効果は数多くの事例で認められており、従来Niがベースとして材料開発が進められている。また、表面改質材料（肉盛溶接や溶射）の成分設計においては耐食性に絞って検討できることから、Ni基合金の評価事例が多く、その他の成分としてCrやMo等の効能も着眼されている。このことは別に研究・構築された伝熱管の腐食減肉量の予測式、例えばNEDOプロジェクトでは式(17)が提案されているが⁷⁹⁾、同式では合金中のCr、Niおよ

びMo量が一定の条件下で腐食量低減に寄与することを表している。

$$W = 10^{-33.8} \cdot [\text{Tg}]^{5.65} \cdot [\text{Tm}]^{4.86} \cdot [\text{HCl}]^{0.576} \cdot [\text{Cl}]^{0.419} \cdot [\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Mo}]^{-0.391} \cdot \text{Time} \quad (17)$$

W:腐食量, Tg:ガス温度[℃], Tm:メタル温度[℃], HCl:燃焼ガス中のHCl濃度[ppm], Cl:付着灰中のCl濃度[wt%], Cr+Ni+Mo:材料中のCr、Ni及びMo量の合計[wt%], Time:時間[hr]

前述したCl系ガスによる金属元素の塩化物に関するギブズ自由エネルギー変化量や蒸気圧等は、表4のとおり整理できる。NiCl₂はFeCl₂と比較すれば揮発性が小さく、融点とT₄温度（対象となる塩化物の蒸気圧が10.13 Pa（10⁻⁴ atm）のときの温度）がともに高いので、前述した加速的な腐食は進み難い。

CrはO₂存在下で安定なスピネル酸化物を形成するが、Cl系ガスと反応して表4のとおりCrCl₂を生成するため、Cr含有率を単純に増加させることによる耐食性への寄与は明確ではない。また、Crはアルカリ塩化物、重金属塩化物と式(13)や式(18)のとおり反応するが、次式につい

表3 伝熱管側の耐食性評価に関する報告事例

分類	管または表面改質材の組成	条 件	結 果	文献
伝熱管材料	40Ni-20Cr-other other: Mo, Si, Al, Cu, Ti	模擬ガス、塩化物－硫酸塩混合灰の塗布法	40Ni-20Cr系材料における添加元素の耐食性向上効果を評価。	66)
	炭素鋼から高Cr (25Cr) 鋼	実機にて腐食プローブを使用(10日間)	Cr含有率に比例して耐食性が向上。	67)
	Superni75 (20Cr-3Fe-bal.Ni) Superfer800H (32Ni-21Cr-1.5Mn-bal.Fe)	Na ₂ SO ₄ -25%NaCl 大気中、800℃	Superni75がSuperfer800Hを上回る耐食性を示した。	68)
	低合金鋼からNi基合金	実機にて蒸気温度460～540℃、738時間	Alloy28 (30Ni-27Cr-3.3Mo-1.6Mn-bal.Fe)が最も高い耐食性を示した。CrやMoの有効性を確認。	69)
肉盛溶接	Alloy625	実機蒸発管（蒸気温度：330℃）、二年間	10年以上の耐久性を示す。	70)
	オーステナイト系ステンレス、625等	流動層、HClガス、316℃、20時間	Alloy140 (45WC-45Ni-6.5Cr-2Si-1.5B)が高い耐食・耐摩耗性を有する。	71)
	Alloy625, 59, 650, 22, 310	実機CFB、蒸発管、7727時間	Alloy625, 22が高い耐食性を示した。	72)
	Alloy625, 622, 31, 309, 310	塗布法、600℃、1008時間	Alloy31が625と同等の高い耐食性を示した。	73)
溶射法	Alloy622, Ni-Cr-Co, Ni-Cr-Fe-Al-Y	実機プローブ、ガス温度870℃、メタル温度316℃以下	Alloy622が高い耐食性を示したものの、母材に対しての密着力は小。	74)
	Ni基合金 (APS, HVOF)	埋没法、350℃、KCl-ZnCl ₂ -PbCl ₂ 塩	HVOF溶射によるAlloy625が最も高い耐食性でSiの添加が有効。	75)
	2層80Ni-20Cr/Al (ガス)	実機、メタル温度230～300℃	アンダーにNi基合金、トップにAl層、3年以上の耐用年数。	76)
	50Ni-50Cr (Detonation)	実機、蒸発管	7年の耐用年数を確認。	77)
	Ni基合金 (HVOF)	400℃、KCl-ZnCl ₂ 塩、360時間	Diamalloy1005が高い耐食性	78)

表4 金属塩化物 (MCl₂) の物性⁸⁰⁾

Chloride	T _m [°C]	T ₄ [°C]	ΔG at 550°C [kJ/mol]M + Cl ₂ = MCl ₂	Partial Pressure of MCl ₂ at 550°C [Pa]
FeCl ₂	303	536	-238	21
NiCl ₂	1030	607	-181	1.3
CrCl ₂	820	741	-292	2.0 × 10 ⁻²

ては本研究の腐食試験でも確認できている⁸¹⁾。

さらに、Cr₂O₃はオキシクロリネーション反応により揮発性の高いCrO₂Cl₂に変化して保護皮膜が劣化する可能性³⁹⁾や、下式の過不動態溶解が起こる可能性も指摘されているが⁴⁶⁾、粒界のCr欠乏相または濃縮相に沿って腐食が進展する報告もあり²¹⁾、耐食性や腐食機構には未だ不明な点が残されている。

5. まとめ

本論では、著者らが環境省環境研究総合推進費補助金で実施した実機調査、各種試験および文献調査の結果を元に、灰付着と腐食の機構に関して整理・評価した。廃棄物燃焼環境は、温度、ガス・灰分の成分の変動が大きく、塩素系ガスや水蒸気を多く含んだ厳しい腐食雰囲気であるため、低い蒸気条件での運用が必要となるうえに、定量的な評価が困難となる場合が多い。また、本来の廃棄物処理の目的が優先されることから、ボイラの高効率運用は喫緊の課題とならない傾向にある。しかし、近年の目覚ましい材料開発やプラントデザインの進展により、一定のポテンシャルを有する課題解決策が提案されつつある。

前述の著者らの研究では、本論の知見をベースとして溶射法を用いた伝熱管表面改質による灰付着・腐食低減技術の研究開発を実施してきたが、上記の課題解決のためにはさらなる発展的研究と精度の高い定量的評価手法の構築が必要となる。また、他の対策との複合利用による費用対効果の高い総合的解決策への挑戦も求められる。

廃棄物焼却プラントにおける灰付着や腐食機構は複雑で多様であるため、本論においても統一した見解を得られていない。しかし、バイオマスエネルギー利用促進の機運が高まっている現状において、上記の課題解決に向けた今後の国内の様々な取り組みにおいて、本論で整理した知見が少しでも広く役に立てれば幸いである。

謝 辞

本研究は、環境省環境研究総合推進費「伝熱管表面改質技術による廃棄物焼却炉発電効率の革新的向上」の一環として平成24年度から26年度に行われた。ここに記

して関係各位に謝意を表する。

文 献：References

- 1) *J. Jpn. Inst. Energy*, **94**(9), 968-971 (2015): 日エネ誌, **94**(9), 968-971 (2015)
- 2) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, http://www.maff.go.jp/kinki/kikaku/baiomass/pdf/gaiyou_091218.pdf (Last accessed July 21, 2016): 農林水産省 HP, http://www.maff.go.jp/kinki/kikaku/baiomass/pdf/gaiyou_091218.pdf (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 3) Ministry of the Environment, <http://www.env.go.jp/recycle/report/h24-02/01.pdf> (Last accessed July 21, 2016): 環境省 HP, <http://www.env.go.jp/recycle/report/h24-02/01.pdf> (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 4) New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/content/100087257.pdf> (Last accessed July 21, 2016): 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) HP, <http://www.nedo.go.jp/content/100087257.pdf> (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 5) Naruse, I.; Yoshiie, R.; Matsuura, M.; Ueki, Y.; Naganuma, H.; Ito, T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **43**(8), 872-879 (2010)
- 6) Naganuma, H.; Ito, T.; Satake, H.; Matsuura, M.; Ueki, Y.; Yoshiie, R.; Naruse, I., *Fuel Process. Technol.*, **105**, 77-81 (2013)
- 7) Final report of the Environmental Research and Technology Development Fund (ERTDF, 3K123011) from Ministry of the Environment: 平成26年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書, 伝熱管表面改質技術による廃棄物焼却炉発電効率の革新的向上 (3K123011), https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h26/pdf/3K123011.pdf (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 8) Barnes, I., IEA Clean Coal Centre Report, CCC/253 (2015)
- 9) Krause, H. H.; Vaughan, D. A.; Cover, P. W.; Boyd, W. K.; Olexsey, R. A., *Transactions of the ASME Journal of Engineering for Power*, **101**(4), 592-597 (1979)
- 10) Kakizaki, T., *Kankyo Gijutsu*, **20**(11), 688-693 (1991): 柿崎孝, 環境技術, **20**(11), 688-693, (1991)

- 11) Matsuto, T.; Ishii, S., *Haikibutsu Shigen Junkan Gakkaishi*, **22**(6), 382-395 (2011); 松藤敏彦, 石井翔太, 廃棄物資源循環学会論文誌, **22**(6), 382-395 (2011)
- 12) Capablo, J.; Jensen, P. A.; Pedersen, K. H.; Hjuler, K.; Nikolaisen, L.; Backman, R.; Frandsen, F. J., *Energy & Fuels*, **23**(3/4), (2009)
- 13) Pederson, A. J.; Frandsen, F. J.; Riber, C.; Astrup, T.; Thomsen, S. N.; Lundtorp, K.; Mortensen, L., *Energy & Fuels*, **23**, 3475-3489 (2009)
- 14) Ministry of the Environment, <http://www.env.go.jp/recycle/circul/recycle.html> (Last accessed July 21, 2016); 環境省 HP, <http://www.env.go.jp/recycle/circul/recycle.html> (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 15) Nishitani, T.; Yamauchi, T.; Nagayama, T., *Haikibutsu Shigen Junkan Gakkaishi*, **21**(6), 347-357 (2010); 西谷隆司, 山内淳行, 永山貴志, 廃棄物資源循環学会論文誌, **21**(6), 347-357 (2010)
- 16) Toshiki, K.; Ryu, T., *MACRO REVIEW*, **20**(1), 29-40 (2007); 戸敷浩介, 劉庭秀, *MACRO REVIEW*, **20**(1), 29-40 (2007)
- 17) Pedersen, A. J.; Lith, S. C. V.; Frandsen, F. J.; Steinsen, S. D.; Holgersen, L. B.; *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1062-1072 (2010)
- 18) Bankiewicz, D., Abo Akademi Academic Dissertation, Report 12-03 (2012)
- 19) Nielsen, H. P.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Baxter, L. L., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 283-298 (2000)
- 20) Kawahara, Y., *Zairyo-to-kankyo*, **54**, 183-194 (2005); 川原雄三, *Zairyo-to-kankyo*, **54**, 183-194 (2005)
- 21) Okoro, S. C.; Montgomery, M.; Frandsen, F. J.; Pantleon, K., *Energy & Fuels*, **29**, 5802-5815 (2015)
- 22) Sorell, G., *Mater. High Temp.*, **14**(3), 137-150 (1997)
- 23) Mayer, P.; Manolescu, A. V., *Corrosion*, **36**(7), 369-373 (1980)
- 24) Bryers, R. W., *Prog. Energy Combustion Sci.*, **22**, 29-120 (1996)
- 25) Aho, M.; Silvennoinen, J., *Fuel*, **83**, 1299-1305 (2004)
- 26) Deuerling, C.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Benker, B.; Zimmermann, R.; Warnecke, R., *Heat Transfer Eng.*, **30**(10-11), 822-831 (2009)
- 27) Montgomery, M.; Larsen, O. H.; *Corrosion*/2001, No.01184 (2001)
- 28) Reichelt, J.; Pfrang-Stotz, G.; Bergfeldt, B.; Seifert, H.; Knapp, P., *Waste Management*, **33**, 43-51 (2013)
- 29) Jiao, F.; Zhang, L.; Yamada, N.; Sato, A.; Ninomiya, Y., *Fuel Process. Technol.*, **105**, 181-187 (2013)
- 30) Jones, F.; Niklasson, F.; Lindberg, D.; Hupa, M., *Energy & Fuel*, **27**, 4999-5007 (2013)
- 31) Karlsson, S.; Jossion, T.; Hall, J.; Svensson, J. E.; Liske, J., *Energy & Fuel*, **28**, 3102-3109 (2014)
- 32) Perez, F. J.; Hierro, M. P.; Nieto, J., *Mater. Corros.*, **59**(7), 566-572 (2008)
- 33) Dunnu, G.; Maier, J.; Scheffknecht, G., *Fuel*, **89**, 1534-1540 (2010)
- 34) Covino, B. S.; Russell, J. H.; Cramer, S. D.; Holcomb, G. R.; Bullard, S. J.; Moroz, M. Z.; Matthes, S. A.; White, M. L., *Corrosion*, 03718 (2003)
- 35) Pettersson, A.; Niklasson, F.; Moradian, F., *Fuel Process. Technol.*, **105**, 28-36 (2013)
- 36) Salmenoja, K.; Mäkelä, K.; Hupa, M.; Backman, R., *J. Inst. Energy*, **69**(480), 155-162 (1996)
- 37) Lai, G. Y., High-Temperature Corrosion And Materials Applications, ASM International, 335-358 (2007)
- 38) Rademakers, P.; Hesselings, W.; Wetering, J. V., TNO report, 102/01333/ RAD (2002)
- 39) Yoshida, M., *Haikibutsu Shigen Junkan Gakkaishi*, **13**(1), 38-46 (2002); 吉葉正行, 廃棄物学会誌, **13**(1), 38-46 (2002)
- 40) Galetz, M. C.; Bauer, J. T.; Schutze, M.; Noguchi, M.; Takatoh, C.; Cho, H., *Mater. Corros.*, **65**(8), (2014)
- 41) Nishikata, A.; Numata, H.; Tsuru, T., *J. Mater. Sci. Eng.*, **A146**, 15-31 (1991)
- 42) Sharp, W. B. A., Today's science and technology, DOE Industrial Technologies Program, ORNL/TM-2011/399 (2010)
- 43) Matsumoto, K.; Matsunaga, Y.; Nakagawa, K., *Zairyo-to-kankyo*, **46**, 16-23 (1997); 松本晃一, 松永康夫, 中川精和, *Zairyo-to-kankyo*, **46**, 16-23 (1997)
- 44) Kawahara, Y.; Kira, M., *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 8-15 (1997); 川原雄三, 吉良雅治, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 8-15 (1997)
- 45) Nishikata, A.; Shibahashi, T.; Tsuru, T.; Kobayashi, S.; Urabe, T., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **63**(7), 843-850 (1999); 西方篤, 柴橋威光, 水流徹, 小林重夫, 占部武生, 日本金属学会誌, **63**(7), 843-850 (1999)
- 46) Zhang, G.; Nishikata, A.; Tsuru, T., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **61**(7), 587 (1997); 張弓, 西方篤, 水流徹, 日本金属学会誌, **61**(7), 587 (1997)
- 47) Noguchi, M., 180th Fushoku Boshoku symposium, 57-66 (2014); 野口学, 第180回腐食防食シンポジウム資料, 57-66 (2014)
- 48) Yoshida, M., *Materia Japan*, **38**(3), 203-211 (1999); 吉葉正行, まてりあ, **38**(3), 203-211 (1999)
- 49) Noguchi, M.; Matsuoka, K.; Fujimura, H.; Sawada, Y.;

- Ueda, S., *Zairyo-to-Kankyo*, **51**(2), 75-80 (2002); 野口学, 松岡慶, 藤村宏幸, 澤田義行, 植田茂紀, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**(2), 75-80 (2002)
- 50) Grabke, H. J.; Reese, E.; Spiegel, M., *Corros. Sci.*, **37**, 1023-1043 (1995)
- 51) Piispanen, M. H.; Tiainen, M. S.; Laitinen, R., *Energy & Fuels*, **23**, 3446-3450 (2009)
- 52) Baxter, L. L.; Miles, Jr. T. R.; Jenkins, B. M.; Milne, T.; Dayton, D.; Bryers, R. W.; Oden, L. L., *Fuel Process. Technol.*, **54**, 47-78 (1998)
- 53) Zevenhoven-Onderwater, M., Ash forming matter in biomass fuels, Abo Akademi academic dissertation, Report 01-03 (2001)
- 54) Chen, G.; Zhang, N.; Ma, W.; Rotter, V. S.; Wang, Y., *Fuel*, **140**, 317-327 (2015)
- 55) Lindberg, D.; Backman, R.; Chartrand, P.; Hupa, M., *Fuel Process. Technol.*, **105**, 129-141 (2013)
- 56) Akiyama, K.; Pak, H.; Takubo, Y.; Tada, T.; Ueki, Y.; Yoshiie, R.; Naruse, I., *Fuel Process. Technol.*, **92**, 1355-1361 (2011)
- 57) Becidan, M.; Sørum, L.; Frandsen, F. J.; Pedersen, A. J., *Fuel*, **88**, 595-604 (2009)
- 58) Jiao, F.; Zhang, L.; Song, W.; Meng, Y.; Yamada, N.; Sato, A.; Ninomiya, Y., *Proc. Combust. Inst.*, **34**(2), 2821-2829 (2013)
- 59) Born, M.; Korb, J.; Rafaja, D.; Dopita, M.; Schulein, R. W., *Mater. Corros.*, **58**(9), 653-660 (2007)
- 60) Naganuma, H.; Ikeda, N.; Kawai, T.; Takuwa, T.; Ito, T.; Igarashi, Y.; Yoshiie, R.; Naruse, I., *Proc. Combust. Inst.*, **32**, 2709-2716 (2009)
- 61) Chen, J.; Ninomiya, Y.; Naganuma, H.; Sasaki, Y.; Noguchi, M.; Cho, H.; Ueki, Y.; Yoshiie, R.; Naruse, I., *Fuel Process. Technol.*, **141**, 216-224 (2016)
- 62) Wang, L.; Hustad, J. E.; Skreiberg, O.; Skjevrak, G.; Gronli, M., *Energy Procedia*, **20**, 20-29 (2012)
- 63) Viklund, P.; Pettersson, R.; Hjornhede, A.; Henderson, P.; Sjoval, P., *Corros. Eng., Sci. Technol.*, **44**(3), 234-240 (2009)
- 64) Krause, H. H.; Cover, P. W.; Berry, W. E.; Olexsey, R. A., *ASME Journal*, No.79-WA/CD-2 (1979)
- 65) Johansson, L. S.; Leckner, B.; Tullin, C.; Amand, L. E.; Davidsson, K., *Energy & Fuels*, **22**(5), 3005-3015 (2008)
- 66) Otsuka, N.; Nishiyama, Y.; Miyahara, O.; Matsuo, T., *Corrosion*, 07345 (2007)
- 67) Persson, K.; Broström, M.; Carlsson, J.; Nordin, A.; Backman, R., *Fuel Process. Technol.*, **88**, 1178-1182 (2007)
- 68) Sidhu, T. S.; Malik, A.; Prakash, S.; Agrawal, R. D., *Int. J. Phys. Sci.*, **1**(1), 027-033 (2006)
- 69) Andersson, P.; Norell, M., *Mater. Corros.*, **56**(7), 449-458 (2005)
- 70) Kawahara, Y.; Orita, N.; Takahashi, K.; Nakagawa, H., *Tetsu to Hagane*, **87**(8), (2001); 川原雄三, 折田寛彦, 高橋和義, 中川裕二, 鉄と鋼, **87**(8), 2001
- 71) Lai, G.; Lienden, C. V.; Hou, P. Y., *Corrosion* 2001, 01161, 2001
- 72) Pettersson, R. F. A.; Storesund, J.; Nordling, M., *Corros. Eng., Sci. Technol.*, **44**(3), 218-226 (2009)
- 73) Paul, L.; Clark, G.; Barney, M. A., *Corrosion*, 2431 (2010)
- 74) DeVincentis, D. M.; Goff, S. P.; Slusser, J. W.; Zrecki, Z., *Corrosion*, 198 (1993)
- 75) Spiegel, M.; Warnecke, R., *Corrosion*, 01182 (2001)
- 76) Kawahara, Y.; Kira, M., *Corrosion*, **53**, 241 (1994)
- 77) Yamada, K.; Tomono, Y.; Morimoto, J.; Sasaki, Y.; Ohmori, A., *Vacuum*, **65**, 533-540 (2002)
- 78) Torrell, M., *Corros. Eng., Sci. Technol.*, **45**(1), (2010)
- 79) New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/content/100087255.pdf> (Last accessed July 21, 2016); 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 高効率廃棄物発電技術開発「従来型ストーカ炉発電等高効率化技術開発」事業原簿, <http://www.nedo.go.jp/content/100087255.pdf> (最終アクセス日: 2016.7.21)
- 80) Uusitalo, M. A.; Vuoristo, P. M. J.; Mantyla, T. A., *Corros. Sci.*, **46**, (2004)
- 81) Sasaki, Y.; Naganuma, H.; Noguchi, M.; Cho, H.; Ninomiya, Y.; Chen, J.; Naruse, I.; Yoshiie, R.; Ueki, Y., 23th J. Jpn. Inst. Energy Conference, 260-261 (2014); 佐々木 頼明, 長沼 宏, 野口 学, 長 洋光, 二宮 善彦, J. Chen, 成瀬 一郎, 義家 亮, 植木 保昭, 第 23 回日本エネルギー学会大会, 260-261, 2014