廃棄物燃焼環境における腐食性燃焼灰付着の電気化学的 *in-situ* 計測

川原 雄三

三菱重工業株式会社横浜研究所環境装置研究推進室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 6 (2002), pp. 583-589
Special Issue on Development and Application of High-temperature Corrosion-resistant Materials and
Evaluation Technologies of Corrosion Environment in High Efficiency Waste Incineration Plant
© 2002 The Japan Institute of Metals

In-situ Electrochemical Monitoring of the Deposition of Corrosive ash in Waste Incineration Environment

Yuuzou Kawahara

Yokohama Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Yokohama 236-8515

In order to investigate the melting points and ash deposition behavior of corrosive molten deposits (which are the primary cause of high-temperature corrosion in waste incineration boilers) an electro-chemical monitoring method has been developed and applied to measure the actual melting points and deposition rates at four waste incineration plants.

As a result, it became apparent that the minimum melting point and the deposition rate could be accurately measured through changes in AC electrode current. It was discovered that the ash deposition rate in operating furnaces increases as gas temperature increases and that the peak in the deposition rate appears as surface temperature increases.

The peak in the deposition rate is thought to be a result of competing phenomena, namely the increase in the binder effect of molten deposits, the reduction in condensation constituents and the condensation rate with a decrease in ΔT (gas temp.-surface temp. differential).

These ash deposition phenomena can be explained in terms of the co-effect of the collision of solid and molten particles and condensation from the vapor phase.

Actual ash deposition behavior in the boiler combustion gas environment corresponded favorably with the data obtained using the new method. Furthermore, it was confirmed that this monitoring method could be used for the accurate assessment of corrosive environments.

(Received January 21, 2002; Accepted March 18, 2002)

Keywords: ash deposition mechanisms, high-temperature corrosion, electrochemical monitoring, melting point, molten salt, *in-situ* measurement, waste incineration, combustion gas, temperature gradient

1. 緒 言

近年、CO₂、ダイオキシン等の公害物質規制および省エネルギーに対する世界的なニーズが強まる中で廃棄物発電による高効率サーマルリサイクルの社会的役割りは増々重要となってきた。安定した電力を供給するコストパフォーマンスの良い高効率廃棄物発電プラントを開発するためにはその中核となる高温高圧ボイラの腐食防止技術の確立が不可欠である。

ボイラの高温燃焼ガス環境に暴露される伝熱管、高温部品には多量の溶融燃焼灰が付着し、高温腐食に大きな影響を及ぼすことがよく知られている¹⁾。付着灰は強腐食性の塩化物、硫酸塩を多く含み、これらの低融点共晶塩が生成されると速度が著しく増加するため、腐食防止対策を考える上で灰付着挙動と灰性状の正確な予測が重要な課題と言える²⁾。廃棄物発電ボイラでは、燃料となる廃棄物の性状が一定していません、ストーカ式、流動床式あるいはガス化灰溶融など燃焼方

式も多様なため、ガス組成、付着灰性状、温度条件などの腐食環境がプラント毎に異なり、また、同一プラントでも部位によってガス流速、温度条件などが異なる。さらに、これら諸条件の経時的変動も比較的大きいため、実機における灰付着要因の特定が一般の燃焼機器に比べ難しい。加えるに、実機停止時に人手にて灰をサンプリングし、持ち帰って調査する従来手法では、以下に示す分析、調査上の問題が生ずることが現象究明を一層困難なものにしている。

(1) 灰、スケールなどの脱落が運転中に頻繁に起こるため正確な灰付着条件、付着灰の履歴が不明確となる。

(2) 灰中には吸湿性が強い塩化物、硫酸塩等が多く含まれるため、停炉あるいはサンプリング後の吸湿により分析以前に変質し易い。

(3) 灰成分物質の安定性、融点は燃焼ガス雰囲気の影響を受けるため、示差熱分析等の既存の分析方法では実機を模擬した雰囲気調整が難しい。

材料の腐食寿命予測、運転管理、腐食現象の解明に際して、強腐食性ダストの付着速度および融点等の性状を精度良

Fig. 1 Schematic illustration of *in-situ* measurement apparatus for melting point of deposits.

く、迅速に測定する技術の開発が課題となっており、その一環として本研究では実機の高温燃焼ガス中で灰の融点と付着速度などを「その場」(以下 *In-situ* と記述)で電気化学的手法を用いてモニターする新たな装置および手法を開発し、この新手法と従来の手法とを併用して、実機における灰付着現象と腐食挙動の検討を行い、開発法の実用性を検証した。

2. 試験, 調査方法

Fig. 1 に *In-situ* 融点測定装置の構成³⁾を示す。装置は(1)挿入型測定プローブ、(2)空冷および水冷式表面温度制御系、(3)電気化学測定系から構成される。融点測定用のセンサー表面には一対のリング状白金(Pt)電極と表面温度検出用 Pt/Pt-Rh 熱電対がセラミックス(AlN)基板上についており、これにて電気化学測定を行う。電気化学測定系は交流電圧発生器、電極間電流増幅器および記録計から成る。センサーを挿入型プローブ先端に取付け、プローブ管内を流れる冷却用空気および水の量を調節してセンサーの表面温度を自由に制御できる。センサーを燃焼ガス中へ暴露して所定表面温度に制御し、表面ヘダストを付着させた後、表面温度を上昇、降下し、ダスト成分の溶融、凝固による電極間電流の急変温度を測定する。また、灰の付着速度はピーク電流値を読みとり、実機にて測定したピーク電流と灰付着量との相関図あるいは相関式を用いて算出する。電極間に印加する電圧は電極表面と付着灰間のインピーダンスの影響を除くため高周波数(50 kHz)の交流とし、また、付着灰物質が変化しない様 2 V(p-p)以下の低い電極間電圧条件を設定した。

装置の測定精度を確認するため、大気雰囲気中の電気炉中にて実機の温度条件を設定し、純粋塩の融点測定を行い、示差熱分析(以下 DTA と略す)値との比較を行った。その結果を Fig. 2 に示すが、両測定値間に良好な対応が見られており、 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内の測定温度の精度が確認できた。

本研究では、平均ガス温度 400~900°C の 4 プラントにおいてセンサー表面温度を 200~650°C に設定して最長 40 時間の実ガス中への暴露を行い、温度条件、センサー表面/ガス流れ方向の相対位置関係にともなう付着灰の融点と付着速度の変化を *In-situ* 測定した。また、センサー表面に付着した灰を採取して N_2 ガス雰囲気中で DTA による融点測定を

Fig. 2 Correlation of melting point between electro-chemical sensor (ECS) and differential thermal analysis (DTA).

Fig. 3 Example of typical *in-situ* measurement chart.

行い、*In-situ* 測定データと比較した。さらに、付着灰重量の測定と EPMA, SEM による調査を行い、灰付着速度、灰付着機構の検討を行った。

3. 試験 結果

3.1 実機での *In-situ* 融点測定

3.1.1 付着灰の融点

Fig. 3 に実機での典型的な *In-situ* 融点測定チャートを示す。表面温度の上昇、下降にともなう灰の溶融、凝固にともなう電極間電流の急激な変化が見られ、融点を鮮明に判別できる。Fig. 4 に *In-situ* 測定による融点とセンサー表面に付着した灰の DTA による融点との対比を示す。*In-situ* 測定による融点は 285~345°C と DTA 測定値 305~350°C に比べて幾分低い値(最大で約 35°C の差)を示している。測定値

Fig. 4 Correlation between melting point of deposits by *in-situ* electro-chemical sensor (ECS) and DTA in laboratory.

は詳細運転条件が明確な実プラントのボイラ管表面から人手により採取した灰の従来値⁴⁾と同レベルの値を示しており、センサー表面への灰付着は実機現象を再現していると考えられる。

3.1.2 灰の付着形態および成分

Fig. 5 にセンサー上に付着した灰表面の SEM 写真を示す。いずれの表面温度およびガス温度条件においても 10 μm 以下の小さな灰の粒子が相互に結合した状態が見られる。表面温度の低い 260°C 条件では、灰の粒子はさらに小さく、緻密に付着しており、また、針状、方形状の結晶質の析出物質の存在が認められる。このような付着形態より、燃焼ガス中の塩化物など気相成分が表面近傍で過飽和状態となり、蒸気拡散あるいは粒子拡散による析出が起きていると考えられる。一方、写真中の比較的大きな塊状粒子は燃焼ガス中で固体あるいは液体で存在する物質の粒子衝突によると考えられる。

これらセンサー表面での灰付着状態は後述する実機ボイラ管表面への灰付着形態と類似している。

Fig. 6 に付着灰の断面における EPMA 面分析結果を示

Fig. 5 Scanning electron images of deposits surfaces on *in-situ* measurement sensor.

Fig. 6 EPMA images of deposits adhering to sensor surface.

す。付着灰中にはアルカリ金属(Na, K), 重金属(Zn)およびCl, S, Oなどの元素が比較的高く, 塩化物, 硫酸塩などの腐食性物質を多く含むことがわかる。In-situ 測定を行った同一プラントで蒸発管表面から1 mm 以内の厚さ領域にて採取した付着灰との化学組成の比較を Table 1 に示す。両者とも各成分の相対割合は類似しているが, 本装置による付着灰では塩化物, 硫酸塩などの腐食性成分が幾分多い。この理由は実機付着灰では灰の厚さ方向での成分濃度の変化があるため表面近傍の灰組成と幾分異なるためと考えられる。

3.1.3 灰の付着速度

Fig. 7 にセンサー表面への灰付着量の経時変化を示す。灰付着量は時間とともに直線的に増加し, また, 灰が部分的に溶融する 500°C 前後の表面温度では 200°C に比べて大きな付着速度を示す。この原因は溶融成分のバインダー効果が作用して灰付着速度を高めたためと考えられる。同様な傾向は Fig. 8 に示す灰付着量に対応した電極間電流の経時変化にも見られている。ガス流れ方向に対する被付着表面の相対角度が大きい場合には電流値の増加が大きく, これは上記慣性衝突による付着が加わり, 全体的な灰付着速度が増加することを示唆している。

Fig. 9, Fig. 10 に灰付着速度のそれぞれガス温度, 表面温度依存性を示す。これら温度条件の違いによる灰付着速度の調査より下記の点が明らかとなった。

Table 1 Comparison of chemical and physical analysis of boiler tube deposits by conventional and new methods.

Item	Sample	Plant A	
		Conventional method	Sensor surface
Chemical composition (mass%)	Fe as Fe_2O_3	7.94	3.25
	Al as Al_2O_3	1.87	1.22
	Si as SiO_2	5.59	2.98
	Cu as CuO	0.10	0.11
	K as K_2O	6.19	6.87
	Na as Na_2O	10.8	12.3
	Ca as CaO	3.90	8.46
	Mg as MgO	0.71	0.35
	Zn as ZnO	6.54	8.71
	Pb as PbO	7.49	8.37
	S as SO_3	15.7	16.5
	Cl	23.6	25.6
Melting point (°C)		342	318
XRD results		NaCl, KCl, CaSO_4 , Fe_2O_3 , CaCl_2 , $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{18}$	NaCl, KCl, CaSO_4 , PbO , K_2ZnCl_4
Gas temp. (°C)		850	841
Surface temp. (°C)		226	220

Fig. 7 Changes in deposits amount with exposure time and surface temperature.

Fig. 8 Changes in electrode current with exposure time and sensor surface/gas flow angle.

(1) 表面温度によらずガス温度が高いほど灰付着速度は増加する傾向を示す。

(2) 200~520°C の表面温度の上昇につれて灰付着速度が増加し、400~600°C でピークを示す。

これらの灰付着傾向は試験を行った 3 プラントで同様に見られており、この種の燃焼ガスで共通的な現象と考えられる。

3.2 考察

3.2.1 *In-situ* 測定融点

前記の *In-situ* 測定値が従来法の DTA 測定値に比べ幾分低い理由は測定原理、付着物質の安定性などの面から次の様に考えられる。

(1) 灰中に少量存在する低融点重金属塩化物 (ZnCl_2 , PbCl_2 等) の化学的安定性は HCl などを含む実機ガス雰囲気中で高く、また、運転停止期間のサンプリング中に吸湿等による塩化物の分解が起こり難い。

(2) 廃棄物発電ボイラでは実機灰中の溶融相量が比較的小さいため、溶融潜熱量の変化 (DTA) に比べて電極間電流の変化の方が強く、敏感に現われる。

Fig. 9 Changes in ash deposition rate with surface temperature and gas temperature.

Fig. 10 Changes in electrode current with exposure time and sensor surface/gas flow angle.

(3) *In-situ* 測定では被付着面に近接した位置の電気的情報が得られるため、人手でサンプリングした時の灰厚さ方向の組成変化に起因する誤差がない。

この様に本方法では実ガス環境下で吸湿等の影響がなく、腐食への影響度が高い腐食界面に近接した付着灰の融点を感度良く測定できることから従来法に比べ精度良い腐食環境の判定が可能と考えられる。

3.2.2 灰の付着形態と付着機構

ボイラを通過する燃焼ガスは徐々に冷却されるため位置によりガス温度が約 1000~300°C と大きく変化する。また、蒸発管の表面温度は蒸気圧力、過熱器管は蒸気温度や蒸気流量等に依存して約 200~500°C と変化する。さらに、ガス流れ方向とボイラ管の被付着面との相対的な位置関係もボイラ部位により異なるため、これら条件に応じて経験的には下記の様な傾向が知られている⁵⁾。

(1) 燃焼ガスが流れる煙道を形成する蒸発管では、管表面とガス流れ方向は平行に近く、また、メタル温度が比較的低い。そのためガス温度の高い位置では塩化物を多く含む数 mm 程度の薄い緻密な灰が析出、付着する。

(2) 過熱器はガス流れ方向と直角をなす管群で構成される

ため、主として塩化物、硫酸塩、酸化物から成る熔融固化した硬い灰がガス上流側に数 10 mm 以上に及び厚く付着し、腐食を促進する。

(3) ガス温度がおよそ 400°C 以下の低温部に設置されるボイラ管には管周囲に粉末状の軟質灰が薄く付着し、このような条件では腐食速度も小さい。

ボイラ各部で灰付着形態や付着速度が異なる理由はダスト成分の付着条件に応じて下記 3 種の付着機構⁶⁾の支配度が変わるためと考えられる。

(I) 粒子(固体、液体)の慣性衝突⁷⁾

(II) 境膜での粒子拡散

(III) 境膜での蒸気拡散

燃焼ガス中のダスト成分の存在状態と付着機構は次の様に分類できる。

(a) 固体: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaSO_4 など融点が高く、安定な酸化物、硫酸塩を形成する物質→(I)

(b) 液体: 蒸気圧はさほど高くないが、融点の低い NaSO_4 , K_2SO_4 などの硫酸塩およびこれらの混合塩→(I), (II), (III)

(c) 蒸気: 重金属塩化物、アルカリ塩化物等蒸気圧の高い物質→(II), (III)

3.2.3 灰の付着速度の変化

(I)による灰付着速度は粒子形状、流速などの力学的条件の影響を受けるため、衝突角度が大きく、衝突確率の高いガス上流側に面した表面で大きい。例えば Fig. 11 に表面温度を 550°C に設定した空冷式実機プローブ管での灰付着速度を示すが、ガスが衝突する上流側の管表面で灰付着速度が大きい。付着量は時間とともに直線的に増加し、約 2 週間で付着量がほぼ飽和に達する。このようなガス上流側での大きな灰付着速度は燃焼ガス中に含まれる多量(2~5 g/m³N)の固体、液体成分の慣性衝突の割合が大きいために生ずると考えられる。

一方、付着速度はガス温度、表面温度によって変化するが、この現象はガス中に存在する特に NaCl , KCl , ZnCl_2 などの塩化物を主体とした高蒸気圧成分の(II), (III)による凝縮現象が起こっていることを示すと考えられる。このような灰付着が起こるためには Fig. 12 に示す被付着表面に近接した境膜中で、温度条件に対応した上記塩化物熔融塩蒸気の飽和濃度と実際の濃度に関して下記凝縮条件の成立が必要である。

(1) C_G^* (塩化物熔融塩の飽和蒸気濃度) $\leq C_G$ (塩化物熔融塩の実際の蒸気濃度)

あるいは

(2) T_S^* (塩化物熔融塩蒸気の飽和温度) $\geq T_S$ (表面温度)

すなわち、境膜中の温度勾配(ΔT_G)は蒸気成分の析出の駆動力となることからガス温度による灰付着速度の増加現象は前記(II), (III)の付着機構が付着期間を通じて(特に付着初期に)作用していることを示唆している。また、表面温度の増加にともない、(A)灰表面での境膜温度が上昇し過飽和度が低下するため、塩化物の凝縮粒子が小さくなるとともに付着塩化物の共晶塩の熔融相量が増加し、熔融塩により固体粒子の接着、捕捉が促進される。いわゆるバインダー効果が強まり灰の付着速度は増加する。一方、ピーク温度以上の高い表面

Fig. 11 Increase in deposits thickness of air-cooled field test tube with exposure time.

温度条件では(B)例えば低融点を示す ZnCl_2 などの重金属塩化物が付着し難く²⁾、凝縮成分の種類が減少するとともに、(C)ガス温度と表面温度との差(ΔT)が小さくなり、境膜拡散の駆動力が減少して、全体的に付着速度が低下する。このような(A)~(C)現象の競合によりピークが出現すると考えられる。調査対象の3プラントにおいて上記灰付着速度が同じ傾向を示すことは燃焼ガス中の蒸気成分、灰粒子等の種類と量はプラントにより幾分異なるものの、ダスト成分が選択されて付着する結果、プラントによる差は小さくなると考えられる。従って灰付着速度に対しては燃焼ガス中の蒸気成分よりも付着時の温度条件、ガス流れ方向などが主として強く影響すると思われる。

燃焼ダスト成分は温度などの条件が急速に変化する高速のガス流中で非平衡状態で飛来すると考えられるが、灰が長期的に付着する部位では下記要因によって灰成分が平衡組成へ近づくことが考えられる。

(a) 燃焼ガス中での各付着物質(蒸気、凝集相)の化学的安定性

(b) 付着灰気孔を通じての蒸気の内方拡散性

(c) 付着灰内部および腐食界面での形成ガス雰囲気での化学平衡

これらの点については今後さらに調査、究明を行っていくことが必要と考えられる。

4. 結 言

In-situ 電気化学測定装置を用いて廃棄物発電ボイラにおける腐食性燃焼灰の付着挙動を調査した結果、以下の新しい知見が得られた。

(1) 灰の付着速度は Pt 電極間電流(交流)と良く対応し、電気化学的にモニターできることを見出した。また、このような電流変化の検出により、付着灰の融点を実機にて迅速、高

T_s ; Surface Temp. (°C)、 T_s^* ; Saturated Temp. (°C)、 T_g ; Gas Temp.、 C_G ; Vapor Concentration in Gas (kg/m^3)、 C_{Gs}^* ; Saturated Concentration on Surface (kg/m^3)、 C_G^* ; Saturated Concentration in Gas (kg/m^3)、 N_c ; Deposition Rate ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、 N_M ; Mist Formation Rate in Film ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、 N_G ; Condense Rate in Bulk Gas ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、 D ; Diffusion Coeff.、 ΔT_g ; $T_g - T_s$

Fig. 12 Explanation of condensation condition and deposition rate.

精度に *In-situ* 測定出来ることを明らかにした。

(2) 灰付着速度は燃焼ガス温度および被付着表面温度(メタル温度)の影響を強く受け、ガス温度が高まるほど灰付着速度は上昇する傾向を示す。また、メタル温度の上昇にともない付着速度はピーク形状を示すことを見出した。この付着速度ピークは灰熔融によるバインダー効果の増加と ΔT (ガス温度-メタル温度)減少による付着速度減少との競合関係により説明することができる。

(3) ガス温度およびメタル温度の異なる実機ボイラ管への灰付着速度および灰組成の変化は粒子拡散、蒸気拡散および粒子衝突機構の複合効果により説明することが出来る。

以上の結果より、開発した *In-situ* 灰付着測定法は各種廃棄物燃焼装置の灰付着挙動、さらには腐食環境の迅速判定、評価などに有効と考えられる。

本研究の実施にあたり、装置、センサーなどの製作に熱心

な協力を頂いた(有)高橋製作所 高橋 武氏に心より御礼申し上げます。また、実験に協力を頂いた(株)ICT 兵頭朋幸氏、微量分析技術面での協力を頂いた(株)菱日技 高橋哲郎氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Y. Kawahara and M. Kira: ZAIRYO-TO-KANKYO 46(1997) 8-15.
- 2) Y. Kawahara: Proc. 45th Annual Conf. A-102 (Japan Society of Corrosion Engineering, 1998) 5-8.
- 3) Y. Kawahara: Japanese Patent No. H4-258748.
- 4) Y. Kawahara and M. Kira: Corrosion 53(1997) 241-251.
- 5) Y. Kawahara: A thesis for a doctor's degree in Tohoku University (1999).
- 6) Y. Harada, S. Naito and K. Tsuchiya: MITSUBISHI JUKO GIHO 17(1980) 875.
- 7) M. Aramaki: MITSUBISHI JUKO GIHO 8(1969) 215.