【 論 文 】

廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性

竹 田 航 哉*・菅 田 雅 裕*・前 川 勇*・下 村 育 生**

【要 旨】 廃棄物発電ボイラの高温高压化は高効率発電が可能となる一方、過熱器管の腐食減肉リスクに対する情報が乏しいため、導入がなかなか進んでいないのが現状である。

実炉環境における材料の腐食耐久性の評価をするには、数千時間の曝露試験が必要となるため時間的、費用的な面から数多くのデータを得ることは難しい。こういった状況から、従来の試験に比べて短時間で材料の腐食量を評価できる新たな試験手法を確立し、この手法を用いて実炉環境でのさまざまな曝露温度環境（ガス温度、金属温度）下におけるステンレス鋼 SUS310J1 の減肉特性を調べた。

その結果、SUS310J1 の減肉量は、ガス温度が 550℃ より低い領域では試験片温度が 350～450℃ 程度にかけてほぼ変わらない、または 400℃ 付近に極大値をとる傾向にあり、ガス温度 550℃ 以上の領域では試験片温度が 450℃ 程度より高くなるにつれて、急激に増加することを明らかにした。

キーワード：廃棄物発電、高効率化、高温腐食、SUS310J1

1. は じ め に

地球温暖化対策に寄与する廃棄物発電は、低炭素社会形成に貢献するとともに、近年ではエネルギー事情を取りまく環境の変化を受けて、その施設は地域のエネルギー拠点として注目されており、発電効率を高めることがますます求められる状況である。

国内初の廃棄物発電施設は 1965 年に竣工した蒸気条件 350℃ の大阪市西淀清掃工場である。ごみの焼却処理時に出る廃熱を有効利用する取り組みであったが、この西淀清掃工場で過熱器管の高温腐食による損傷事故が発生したため、それ以降長らくの間は安定的なごみ処理を最優先として、3 MPa×300℃ 以下の条件に抑えられていた。

高効率化技術の一つにボイラ蒸気条件の高温高压化がある。しかし現状、主流となっている蒸気条件 4 MPa×400℃ 級の廃棄物発電ボイラは、1990 年代に取り組み

た 10 MPa×500℃ を目標とした国家プロジェクト（以下、NEDO プロジェクト）を契機にして普及しはじめたにもかかわらず、これを上回る実績は国内においてほとんどない。このように高効率化の必要性は広く認識されているが、さらなる高温高压化が進まない要因として、実環境下におけるボイラ伝熱管材質の腐食耐久性に関する知見が乏しく、費用対効果等を踏まえた明確な設計指針がなかったため、ごみの安定処理を第一義とする焼却施設において、実績のない高温高压ボイラの導入を判断する情報が不足していることがあげられる。

廃棄物発電ボイラの腐食は、ごみとして持ち込まれる多種多様な物質に含まれる塩化物系と硫酸塩系の化合物のほか、炉内でも生成するこれらの化合物による複合的な高温腐食が問題となり、加えて環境独特の不均一性あるいは時空（間）的ゆらぎのため、塩化－硫化－酸化を基本とする多様な反応素過程が関わった複雑な腐食の様相を呈することが特徴といわれている¹⁾。

炭素鋼の腐食減肉量の管壁温度依存性として、図 1 が一般的に多く引用されている²⁾。図からわかるように管壁温度が 320℃ までは腐食量は非常に少ないが、320℃ を超えたあたりから腐食量は急激に増加する。これは伝熱管付着灰中に含まれる低融点の溶融塩による腐食が管壁温度の上昇に伴って激しくなるためである。溶融塩の種類と融点の一例を表 1 に示す³⁾。表 1 からわかるよう

原稿受付 2015. 9. 30 原稿受理 2016. 5. 6

* 川崎重工業(株) プラント環境カンパニー

** 川崎重工業(株) 技術開発本部

連絡先：〒 650-8670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3-1-1

川崎重工業(株) プラント・環境カンパニー 環境プラント総括部

環境プラント部 竹田 航哉

E-mail: takeda_koya@khi.co.jp

 図1 炭素鋼における腐食量の温度依存性²⁾

に Na, K の塩化物や硫酸塩と重金属類が存在すると低融点の物質が形成される。

高温腐食に対する材料の耐久性評価として、実験室試験では 2004 年に高温腐食試験として日本工業規格に制定された 5 種類 (JIS Z 2290~2294) の方法⁴⁾が代表的だが、これらは材料のスクリーニングや腐食機構の解明には非常に有効であるものの、実環境のようなガスの流れや灰の付着挙動を模擬できない。そのため、実機での腐食環境を模擬する試験としては、NEDO プロジェクトをはじめ、400℃級ボイラが普及しはじめた 1990 年代に各種材料を用いて多く実施されたプローブ試験⁵⁻⁷⁾が適している。しかし、この試験では試験前後におけるプローブの肉厚を計測して腐食減肉量を算出することから、試験時間が非常に長く、条件を変えた試験をいくつもすることは時間的、費用的に難しいといった課題がある。また、国外における 400℃よりも高い条件での過熱

器管の減肉量データや付着灰の組成等についての報告⁸⁾はあるものの、焼却処理しているごみ質が異なるため単純に活用することは難しい。

以上のことから、国内の施設においてさまざまな曝露温度環境下でどういった腐食減肉傾向を示すかといった減肉特性に関する情報を得ることは非常に有意義である。

そこで、本研究では実環境において従来の曝露試験法に比べて短時間で材料の腐食特性の評価が可能となる試験手法を確立し、本評価手法を用いて一般的に過熱器管材料として用いられるステンレス鋼 (SUS310J1) の減肉特性調査を行った。

2. 評価試験

2.1 試験装置

試験装置は腐食量を評価するための腐食試験片 (以下、試験片と表記) を複数個備える金属製の短管 (外径 42.7 mm, SUS310J1) と、この試験片表面温度を所定の温度に制御するための空気を供給するブロワと、各データを記録するための PC で構成される。短管部を炉内に設置した状態を図 2 に示す。

試験片は外周面をネジ加工した絶縁部材を介して短管に取り付けられる。円柱部と先端にフランジ状に設けられた試験片板部との一体構造を有した試験片は、概略の寸法が $\phi 11 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 高さで質量は 5 g 程度である。なお、試験片材質は試験目的に応じて炭素鋼やステンレス鋼、高耐食性鋼と任意に選定できる。

試験片部の内部にはアダプタ収容部が形成されており、この収容部には熱電対を保持する熱電対アダプタが着脱可能な状態で収容される。熱電対アダプタは熱電対の先

 表1 溶融塩の融点³⁾

物質名	融点 (°C)
NaCl-KCl	660
NaCl-Na ₂ SO ₄	623
NaCl-K ₂ SO ₄	756
NaCl-PbCl ₂	415
NaCl-ZnCl ₂	262
NaCl-ZnSO ₄	305
KCl-Na ₂ SO ₄	720
KCl-K ₂ SO ₄	636
KCl-PbCl ₂	429
KCl-PbSO ₄	403
KCl-ZnCl ₂	232
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	384
NaCl-KCl-Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	518

図2 試験装置 模式図

端部を露出させた状態で保持しており、熱電対の先端部をアダプタ収容部の内壁面に接触させた状態で、軸線方向と直交する方向に貫通するピンにより位置を固定することで、試験片の表面温度が計測できる構造となっている⁹⁾。試験片部構造および短管取付状態を図3に示す。なお、構造をわかりやすくするため図の寸法は正確でない。腐食環境へ曝露されるのは試験片の上部側にあるφ11 mmの面である。

試験片温度は、試験片を支持する短管の内側に冷却用の空気を供給することで制御される。試験片は複数個設置しているので、あらかじめ決めておいた一つの試験片の温度は供給空気量により設定温度に制御されるが、残りの試験片温度は供給空気との熱交換量により決まってくる。

試験終了後は絶縁部材に試験片が固定されている状態で絶縁部材を短管から取り外し、ピンを抜いて試験片と熱電対アダプタを分離させた後、絶縁部材を破壊するこ

とで試験片を回収することができる。

2.2 試験方法

2.2.1 曝露試験

今回の試験では試験片としてステンレス鋼（SUS310J1）を使用した。SUS310J1は一般的に高温側の過熱器管材質として用いられている。材質組成を表2に示す¹⁰⁾。

試験は処理規模の異なる全連続式のストーカ式焼却炉ボイラ3施設で実施した。

各試験片を支持する短管は、第2煙道や第3煙道にある既設の計測座やマンホールを改造して設置した専用座から煙道内に挿入した。同時に挿入する短管の本数は1本から3本である。また、試験片は短管1本あたりに最大5個支持できるため、基本的には5個設置した。

約2週間の曝露期間中、複数の試験片のうちあらかじめ決めておいた1ヶ所の試験片の温度が設定値となるよう冷却用空気量を制御した。なお、試験片が曝露されるガス温度は短管を挿入した座の位置と運転状況により決まってくる。

それぞれの施設概要ならびに試験条件を表3に示す。ガス温度、試験片温度とも試験期間中の平均温度である。

図4に曝露後の作業手順を示す。短管を抜き出し、それぞれの試験片に付着している灰を採取する。そのあと、短管から試験片を取り外し、2.2.2で後述する脱スケール処理を施して質量計測を行う。

2.2.2 試験片質量計測

試験前の試験片は評価面である試験片板部の表面を機械加工により滑らかな状態として、精密秤量にて質量を計測し記録しておく。

曝露試験後、試験片板部には腐食によって生成する酸化物等の腐食生成物（スケール）があるため、腐食減量を評価するには脱スケール処理が必要となる。そのため、取り外した試験片を日本工業規格「金属材料の高温腐食

図3 試験片部構造および短管取付状態

表2 SUS310J1の組成¹⁰⁾

成分	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	N
割合 [%]	≤0.10	≤1.50	≤2.00	23.00～27.00	17.00～23.00	bal.	0.20～0.60	0.15～0.35

表 3 試験概要, 試験条件

		施設 A	施設 B	施設 C
処理対象物		一般廃棄物	同左	同左
処理規模		350 ton/d×2 炉	300 ton/d×3 炉	177 ton/d×3 炉
ボイラ形式		インテグラル型	同左	同左
蒸気条件		4 MPa×400 ℃	同左	同左
曝露環境	ガス温度 (1 分周期平均)	460～550 ℃	415～560 ℃	505～640 ℃
	試験片温度 (1 分周期平均)	337～457 ℃	336～430 ℃	365～480 ℃
質量計測データ点数		33	43	25

図 4 作業手順

試験方法通則（JIS Z 2290）」に準拠して水酸化ナトリウム 18 % + 過マンガン酸カリウム 3 % 沸騰水溶液とクエン酸二アンモニウム 10 % 沸騰水溶液に交互に浸漬させて脱スケール処理し、試験前と同様に精密秤量にて質量を計測・記録した。

試験前後の試験片質量変化から曝露条件における腐食減肉量を算出した。

2.2.3 曝露環境調査

(1) ばいじん濃度計測

曝露試験で短管を設置する位置にてばいじん濃度計測を行った。計測方法は JIS Z 8808 に準拠し、煙道内の計測位置における排ガス性状（温度、水分量、組成およびガス流速）に基づき等速吸引流量を算出した後、ガス吸引ノズルと内部に円筒ろ紙を備えたばいじん捕集器から構成されるばいじん捕集装置を煙道内に挿入し、吸引ノズルを計測位置に合わせてガスを等速吸引した。

本ばいじん捕集装置は、2つのばいじん捕集器を直列に配置しており、先端側の一つは煙道内に挿入して、もう一つは煙道外（炉外）に設置される。これは、煙道内ではガス状で捕集されない成分のうちガス温度の冷却に伴い凝縮・固化する成分を煙道外に設置した捕集器で採

取することを目的としている。

ばいじん捕集器に設置する円筒ろ紙の計測前後の質量変化からばいじん量を算出し、ガス吸引量を用いてばいじん濃度を求めた。なお、煙道外のばいじん量は少ないため、煙道内での捕集工程 5 回につき 1 回の頻度で煙道外の捕集を行うこととした。

(2) 塩化水素濃度計測

施設 B ならびに施設 C において曝露試験期間中に、第 3 煙道の計測座から排ガスを採取し、塩化水素ガス濃度計測計（京都電子工業（株）HL-22）を用いて連続計測を実施した。

2.2.4 付着灰分析

試験片付着灰は試料冷却後、熱収縮の影響によりスケール層から剥離しやすくなるため、スケール層ごとに採取した。

採取した試料はガス側の灰層と管側のスケール層の 2 層から成っているが、この状態では灰層のみを回収できないため、試料を粉碎した後、スケール層を可能な限り除去してから供試灰とした。

(1) Al, Fe

得られた供試灰を塩酸および硝酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理した後ろ過し、ろ液は保存した。沈殿物を強熱灰化後、フッ化水素酸と硫酸を加えて二酸化ケイ素を揮発させ、残渣をピロ硫酸ナトリウムで溶融した融成物を塩酸に溶解後、ろ液と合わせて ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス SPS3500DD）にて測定した。

(2) Na, K, Ca, Mg, Mn, Pb, Ni, Cr

得られた試料を硝酸とフッ化水素酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理した。塩類を温水で溶解してろ過後、ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス SPS3500DD）にて測定した。残渣がある場合は溶融させ、融成物を塩酸に溶解した後 ICP にて測定し含量した。

(3) Si

得られた供試灰を塩酸および硝酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理し、ケイ酸を脱水した後にろ過を行った。沈殿物を強熱灰化して無水ケイ酸とし、これにフッ化水素酸と硫酸を加えて二酸化ケイ素を揮発させ、その減量から算出した。

(4) Cl

得られた供試灰に水と過酸化水素水を加えて、数分間煮沸した後、硝酸を加えて煮沸した。冷却後、硝酸銀水溶液を塩素含有量の当量以上に加えて塩化銀の沈殿を作成し、過剰の硝酸銀をチオシアン酸アンモニウム溶液に

で滴定し塩素量を求めた。

(5) SO_3

得られた供試灰を希塩酸で溶解し、加熱して数分間煮沸した。ろ過を行い、ろ液と洗液を加えて 300 mL とした。その液を煮沸近くまで加熱し、塩化バリウム溶液を徐々に加え硫酸バリウムの沈殿を作り、温所で一昼夜放置した後、沈殿をろ過・洗浄し 800 °C で灼熱後、放冷し沈殿量を秤量し SO_3 を求めた。

3. 試験結果および考察

各施設で実施した曝露試験におけるガス温度と試験片温度の関係を図 5 に示す。図よりガス温度は 400~650 °C 程度、試験片温度は 330~480 °C 程度の範囲であることがわかる。ガス温度条件は施設 A および施設 B に比べて施設 C は高いデータが支配的である。また、試験片温度についても高い温度条件のデータは施設 C に多い。

腐食による減肉量の推算式として、たとえば式(1)があげられる⁴⁾。式(1)のように、腐食にはさまざまな因子が独立して影響していることから、試験片減肉量に及ぼすガス温度や試験片温度の影響は、それぞれ温度領域を区分して評価した方がわかりやすいことが示唆される。

$$C = 10^{-32} \cdot [T_g]^{5.65} \cdot [T_m]^{4.46} \cdot [HCl]^{0.291} \cdot [Cl]^{0.361} \cdot [Cr+Ni+Mo]^{-0.292} \cdot [t] \quad (1)$$

C : 最大減肉量 [mm]
 T_g : ガス温度 [°C]
 T_m : メタル温度 [°C]
 HCl : 燃焼ガス中の HCl 濃度 [ppmv]
 Cl : 付着灰中の Cl 濃度 [%]
 $Cr+Ni+Mo$: 材料中の各成分量の合計割合 [%]
 t : 時間 [h]

3.1 試験片温度の影響

試験片減肉量に及ぼす試験片温度の影響を調べるため、

図 5 試験片曝露温度環境

各施設のデータについてガス温度を 400~450 °C、450~500 °C、500~550 °C、550~600 °C、600~650 °C の 5 つの領域に分類した。それぞれのガス温度領域における試験片温度と試験片減肉量の関係を図 6 に示す。

図 6(a)~図 6(c) に示すガス温度 400~550 °C の領域では、試験片温度範囲 350~450 °C 程度における試験片減肉量はほぼ同程度か、400 °C 付近に極大値をもつ上に凸の関係が認められる。

次に図 6(d) と図 6(e) に示すガス温度 550~650 °C の

図 6(a) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 400~450 °C)

図 6(b) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 450~500 °C)

図 6(c) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 500~550 °C)

図 6(d) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度：550～600 °C)

図 6(e) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度：600～650 °C)

領域においては、試験片温度が高くなるにつれて、試験片減肉量は大きく増加していることがわかる。

3.2 減肉特性

さまざまな曝露温度環境 (ガス温度、試験片温度) における減肉量の増減傾向 (以下、減肉特性と表記) を把握するため施設 A, B, C, それぞれの施設で得られた最大減肉量に基づいて減肉量を基準化し、各曝露温度環境における減肉量の高低を濃淡で示した減肉量 2 次元カラーマップを図 7 に示す。

図 7 よりガス温度 500 °C 程度より低い範囲で、試験片温度が 400 °C 付近に、減肉量が周辺環境よりもやや高い領域があることがわかる (図中 P)。また、ガス温度 550 °C 程度よりも高く、かつ試験片温度 450～480 °C の範囲で減肉量が高くなる領域が認められる (図中 Q)。

このように減肉量を 2 次元カラーマップで示すことにより、今回の試験片材質である SUS310J1 の減肉特性はガス温度や試験片温度に対して不連続性であることがわかる。

なお、図 7 は曝露温度環境のみで関係を示しており、ガス成分の影響は考慮していない。

図 7 減肉量 2 次元カラーマップ

3.3 曝露環境

3.3.1 ばいじん濃度

煙道内でろ過捕集したばいじん (飛灰) は円筒ろ紙から回収できるものと、ろ紙に付着して回収できないものに分けられた。後者は外観観察の結果、ろ紙内面表層にびっしりと付着し、また湿り気を帯びていることが認められた。

そこで、全捕集ばいじん量から算出した濃度を「総ばいじん濃度」、ろ紙から分離回収できない量から算出した濃度を「付着性ばいじん濃度」と定義した。

図 8 は本試験の約 1 年前に今回と同じ方法により施設 A で捕集した「付着性ばいじん」の走査型電子顕微鏡による観察および蛍光 X 線 (EDX) 分析の結果である。図 8(a) はろ紙内面表層の様子であるが、ろ紙を構成する繊維にばいじんが付着していること、ならびにばいじん同士が付着していることがわかる。また図 8(b), (c) より付着しているばいじんは Na, K や Cl を多く含有していることが推定される。

図 8(a) 付着性ばいじんの走査型電子顕微鏡による観察結果

図 8(b) 付着性ばいじんの EDX 分析結果 (領域 1)

図 8(c) 付着性ばいじんの EDX 分析結果 (領域 2)

各施設におけるそれぞれのばいじん濃度の結果を図 9 に示す。なお、図中の数値はデータ数を示す。図より各施設とも「総ばいじん濃度」の変動幅が大きいことがわかる。これは、ごみ焼却時のごみの移動等による灰の巻き上げの影響を受けているためと考えられる。一方、「付着性ばいじん濃度」の変動幅は総ばいじん濃度に比べて小さく、また施設間に大きな差異は認められない。さらに、「煙道外ばいじん濃度」は他のばいじん濃度に比べて非常に低いことがわかる。

3.3.2 塩化水素ガス濃度

両施設とも約 1ヶ月間の連続計測を実施した。計測期間中、塩化水素ガス濃度は変動しており、平均濃度は施設 B で 300 ppm 程度、施設 C で 250 ppm 程度であった。

引田¹¹⁾はごみ焼却施設 (4 施設) での酸性ガス除去前

における塩化水素ガス濃度を半導体レーザ式塩化水素濃度計を用いて測定し、変動幅が比較的大きいもののおおむね数 100 ppm 程度で推移していると報告しており、今回の結果とほぼ一致している。

曝露試験期間中、塩化水素ガス濃度計測は一部期間でしか実施しなかったことから、すべての期間において同様な傾向であったかは不明であるが、発生量は持ち込まれるごみ質の影響を受ける点や他の計測事例から大きな変化はないと考えられる。

3.4 付着灰分析

図 7 の領域 P における試験片減肉量に及ぼす付着灰成分の影響を調査するため、図 6(c) からわかるように試験片減肉量が同程度だった施設 A および施設 C で試

(上：総ばいじん，中：付着性ばいじん，下：煙道外ばいじん)

図9 ばいじん濃度

試験片付着灰を採取して成分分析等を実施した。試験後の試験片部の外観を図10に示すとともに、表4に各施設における付着灰を採取した試験片の曝露温度条件と分析結果をガス温度の低い方から順に示す。各成分は金属で存在するものはほとんどなく酸化物や硫酸塩、塩化物として存在しているため合計が100%に達していない。

図10 試験後の試験片部

両分析結果とも SUS310J1 の主要成分である Fe, Ni, Cr が多く検出されている。これは、採取した付着灰にスケール層も含まれていたためと推定される。

まず、施設Aと施設Cの関連性を調べるため、試験片温度はやや異なるものの、ガス温度が520℃程度における両施設のデータ(表4(a)No.8と表4(b)No.1)を選定し、各成分割合を比較した。結果を図11に示す。図11からそれぞれの成分割合に大きな差異は認められない。

長沼ら¹²⁾は石炭焚きボイラにおける灰付着機構を整理している。それによると、燃焼時に気化したアルカリ金属等(Na, K, S)はガス温度の低下とともに凝縮し灰として伝熱管に飛来するとともに、燃焼中に生成するさまざまな粒径の灰分が伝熱管に衝突する。初期段階では、衝突した灰がすべて伝熱管に捕捉されるのではなく、粒径数 μm のものは主に熱泳動により、それ以下または揮発した灰からは凝縮粒子が分子拡散によって付着し、初期付着層を形成する。この初期付着層に対してさまざまな粒径の灰粒子が捕捉され付着灰を形成する。また、付着した灰と金属表面との間で高温腐食が生じている。

表 4(a) 施設 A 付着灰分析結果

組 成 [%]														ガス温度 [℃]	試験片温度 [℃]
No.	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO ₃	Fe	Ni	Cr	平均	平均
1	0.93	0.34	2.27	0.20	6.75	6.83	0.21	1.77	2.60	19.08	19.54	6.52	6.58	476.6	398.2
2	0.97	0.36	2.53	0.21	6.60	7.14	0.33	1.96	2.94	20.13	18.42	6.11	6.97	500.2	377.0
3	1.00	0.43	3.76	0.25	6.57	7.21	0.15	1.65	1.87	23.22	17.11	5.86	6.20	501.4	401.8
4	0.97	0.42	3.72	0.24	7.38	7.22	0.13	1.64	1.10	24.31	16.77	5.79	5.63	503.5	415.5
5	1.00	0.37	2.63	0.22	8.05	7.66	0.35	2.25	2.92	23.21	16.60	5.46	6.19	507.3	374.6
6	1.00	0.38	2.88	0.23	7.98	7.51	0.25	2.01	1.61	23.89	16.76	5.64	6.40	508.7	396.2
7	0.97	0.50	4.45	0.27	7.25	7.39	0.11	1.50	1.29	26.73	15.26	5.41	5.04	511.3	437.9
8	1.28	0.67	6.36	0.40	7.63	8.19	0.15	1.95	1.93	28.56	11.97	3.99	4.36	520.3	399.0

表 4(b) 施設 C 付着灰分析結果

組 成 [%]														ガス温度 [℃]	試験片温度 [℃]
No.	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO ₃	Fe	Ni	Cr	平均	平均
1	1.37	0.74	4.97	0.29	7.99	8.25	0.11	1.54	2.12	29.93	11.3	4.17	4.42	524.4	419.7
2	1.11	0.70	5.45	0.28	4.04	5.55	0.10	1.33	1.97	21.95	17.5	6.35	7.16	533.9	417.1
3	3.89	2.31	20.57	1.15	4.90	5.04	0.03	0.82	12.45	25.61	0.69	0.06	0.10	553.2	397.1
4	5.20	3.09	18.63	1.34	4.84	5.44	0.03	1.10	8.92	21.31	1.69	0.40	0.52	561.2	453.3
5	4.71	2.99	18.60	1.27	4.84	5.74	0.04	1.09	10.68	21.57	1.54	0.32	0.44	567.8	416.1
6	6.24	3.41	19.96	1.52	3.51	4.70	0.03	1.07	9.43	16.96	2.27	0.51	0.66	598.0	467.9
7	5.52	3.00	18.69	1.39	4.36	6.05	0.03	1.26	11.97	17.98	1.85	0.36	0.56	599.9	480.8
8	5.16	2.79	18.70	1.34	4.52	6.13	0.04	1.20	10.55	21.18	1.72	0.33	0.43	604.6	427.7
9	3.83	2.20	20.60	1.25	5.46	6.53	0.03	0.93	15.61	21.07	0.87	0.04	0.21	634.6	422.5

図 11 施設 A と施設 C の付着灰組成

平等ら¹³⁾は、ごみ焼却施設の飛灰を目開き 45, 75, 150, 1,000 μm のふるいで分級し、X 線回折分析を行っている。その結果によると粒度が大きくなるほど NaCl, KCl や CaSO_4 の強度が減少している。また、占部¹⁴⁾は都市ごみ焼却工場の電気集じん器 (EP) 前後で粒径別に飛灰を捕集して定量分析を実施し、飛灰は 2 山型の頻度分布をなし重金属類や Na, K, Cl は微小粒子側に多く含まれていることを示している。

上記のとおり、石炭とごみの違いにより燃焼時に生成する灰分や気化、凝縮する成分は異なるものの、初期付着層に灰粒子が捕捉される付着機構は同様と推定される。今回捕集した「付着性ばいじん」は湿り気を帯びている

ことが確認されたことから、アルカリ金属の塩化物を含んでいる可能性が高く、上記の初期付着層を形成する凝縮した灰とそれに捕捉された灰の集合体と考えられる。この「付着性ばいじん濃度」は、図 9 に示すとおり施設間で大きな差異がなかったことから、付着灰成分がほぼ同じであれば施設 A と施設 C とで付着灰成分に及ぼす曝露環境の違いはないと考えることができる。

3.4.1 曝露温度環境の影響

施設 A と施設 C では曝露環境の違いがないと考えられたことから、両施設における試験片付着灰の各成分とガス温度、試験片温度、それぞれとの相関関係を調べた。

付着灰成分のうち SUS310J1 の構成主要成分である Fe, Ni, Cr は、ほとんどがスケール層由来と考えられるため、本評価からは除くことにした。結果を表 5 に示す。なお、各成分は金属で存在するものはほとんどなく酸化物や硫酸塩、塩化物として存在している。

貴田らの研究¹⁵⁾により不揮発性元素に分類されている Si, Al, Ca, Mg については、ガス温度、試験片温度との相関はいずれも正の相関が認められる。

次に揮発性元素に分類されている成分については、ガス温度との関係で Cl を除き負の相関関係が認められる。試験片温度との関係についても同様な傾向を示しているものの、5 % を有意水準とした場合、Cl については有

表 5 元素含有量とガス温度、試験片温度との関係

		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO ₃
ガス 温度	決定係数	0.69	0.71	0.82	0.78	0.80	0.77	0.57	0.74	0.78	0.78
	切片	-21.2	-13.6	-89.7	-6.12	58.6	52.2	2.42	15.5	-54.4	156.3
	係数	0.047	0.029	0.195	0.0133	-0.087	-0.074	-0.004	-0.023	0.117	-0.212
	P 値	3.74E-05	2.27E-05	4.97E-07	2.24E-06	1.37E-06	3.61E-06	4.40E-04	9.84E-06	3.10E-06	2.99E-06
試験 片温度	決定係数	0.55	0.54	0.43	0.50	0.43	0.38	0.55	0.43	0.21	0.35
	切片	-23.2	-14.5	-76.3	-5.84	53.2	46.2	2.81	14.4	-30.7	134
	係数	0.065	0.040	0.221	0.017	-0.100	-0.081	-0.006	-0.028	0.095	-0.222
	P 値	6.45E-03	7.34E-04	4.07E-03	1.51E-03	4.21E-03	8.12E-03	6.83E-04	4.43E-03	0.065	0.012

意性が認められない。

ここでは、試験片減肉量と付着灰組成の関係を調べるため、付着灰中で生じる溶融塩の融点に影響を及ぼすと考えられる揮発性元素に着目して検討した。

表 5 からも明らかなように揮発性元素のうち Cl を除くいずれの成分も、ガス温度と負の相関にあるため、ガス温度が高いほど含有量は低下する。特にその傾向は図 12(a)ならびに図 12(b)からわかるように Pb や Zn で顕著である。

正の相関にある Cl については、図 12(c)に示すよう

図 12(b) ガス温度と灰中 Zn 割合の関係

図 12(a) ガス温度と灰中 Pb 割合の関係

図 12(c) ガス温度と灰中 Cl 割合の関係

図 13 ガス温度と各成分当量の関係

にガス温度 550℃を超えたあたりから急激に上昇している。これは図 13 に示すとおり塩化物となる陽イオンとのバランスから、Na や K の含有割合が低下した一方で不揮発性元素である Ca や Mg の含有割合が増えた影響によるものと考えられる。

図 14 は Pb について、試験片温度と付着灰中の割合の関係を示したものである。図より試験片温度 350～450℃にかけて漸次減少していることがわかる。なお、図示していないが Zn も同様な傾向である。

この温度域における Pb の存在形態について、熱力学的化学平衡計算ソフト (HSC Chemistry 5.11 (Outokumpu Research Oy)) を用いて試算した。試算に際して考慮した Pb の形態は金属、酸化物、硫酸塩と塩化物とした。試算条件はごみ中の Pb 量を酒井ら¹⁰⁾の報告を参考に 0.01 % として、ガス中の O₂ 濃度が 7 %, HCl 濃度が 250 ppm, SO₂ 濃度が 50 ppm になるよう設定した。300～500℃における Pb の存在形態別のモル分率結果を図 15 に示す。

計算結果から Pb は付着灰中では主として PbCl₂ で存在していると考えられ、試験片の温度が 400℃よりも高くなると、PbCl₂ はガス状で存在する割合が高くなるた

め付着灰に移行する量が低下する。なお、図 14 と比べると計算結果は Pb の減少する温度域が高温側に移行している。これは本計算では表 1 に示すような Pb 化合物との熔融塩の影響を考慮していないためと推察される。

3.5 試験片減肉特性についての考察

川原¹⁷⁾によると図 16 のように灰の付着速度は管壁温度 400～500℃程度で最大となることを実験データとして示している。この理由について、表面温度が高いほど灰のバインダー効果により付着速度は上昇するものの、温度が高くなりすぎると特に重金属塩化物等の蒸気圧の高い成分が減少し、ガス温度と管壁温度の差が小さくなるためとしている。また、灰付着速度は腐食速度を左右する腐食性物質の供給速度と合致すると考え、蒸発気管の事例ではあるが灰付着速度が大きいほうが腐食速度は大きいと述べている。

このことから、図 6(a)～(c)にて示した 550℃よりも低いガス温度領域での減肉量の試験片温度依存性は、灰の付着速度と密接に関わっていると推察できる。すなわち、試験片温度が 350～400℃程度にかけて、図 14 ならびに図 15 に示すように PbCl₂ が一部液相となり、付着層を形成してバインダー効果を高める。そのため、灰付着量が増え減肉量が増加する。さらに試験片温度が高くなると、液相はなくなり Pb や Zn 化合物の灰中の割合が低減することで、表 1 に示すような熔融塩が形成されなくなり試験片減肉量は低下する。

ただし、過熱器管においても灰付着量が多いほど減肉量が増加する点については、本研究では明らかにできていないため、今後の検討課題とする。

今回得られた試験片腐食特性は、式(1)のような推算式では表すことができない。図 17 に施設 C で得られた試験片減肉量と試験条件を式(1)に代入して算出した減

図 14 試験片温度と灰中 Pb 割合の関係

図 15 Pb の熱力学平衡計算に基づく存在形態 (計算値)

 図 16 管壁温度と灰付着速度の関係¹⁵⁾

図 17(a) 試験片温度と減肉量の関係 (試験結果と算出値)

図 17(b) ガス温度と減肉量の関係 (試験結果と算出値)

肉量を示す。図より式(1)から求めた減肉量は実測値と同程度となる条件もあるが、おおむね2～3倍程度高くなっていることがわかる。また、図示していないが施設Aの場合は、実測値のほうが高く施設Cと逆の傾向を示した。

腐食は図1に示すように溶融塩腐食とガス腐食が共存しているため、HCl ガスの影響を受けるが、中川らの研究¹⁸⁾によると酸化ガス雰囲気中において標準灰塗布条件下では、HCl ガス濃度 0.2 vol.% までは腐食に及ぼす影

響は認められていない。今回の濃度範囲では施設間で減肉量に及ぼすほどの有意な差がなかったことが考えられる。また、式(1)は金属温度 450 °C や 500 °C での試験データを基に構築されているため、試験片温度が 450 °C を超える領域では HCl ガスによるガス腐食の影響が強くなり、この領域では考慮する必要がでてくる可能性もある。

4. おわりに

実機環境下における材料の腐食減肉量を従来の肉厚変化からではなく、対象とする材質から成る試験片の質量変化で評価することにより、従来法に比べて短期間で把握することができる新しい試験手法を開発した。

この手法を用いて実機環境におけるさまざまな曝露温度環境下におけるステンレス鋼 (SUS310J1) の減肉量データを採取し、減肉量の曝露温度環境依存性を調べた結果をまとめると以下のとおりである。

- ① 試験片減肉量はガス温度領域、試験片温度のいずれの影響も受け、試験片温度が 350～450 °C 程度までの領域であれば、同じ試験片温度でもガス温度が高いほうが減肉量は少ない傾向にある。
- ② ガス温度が 550 °C より低い領域における試験片減肉量の試験片温度依存性について、350～450 °C 程度にかけて試験片減肉量はほぼ変わらない、または 400 °C 付近に極大値をとる傾向にある。一方、ガス温度 550 °C 以上の領域では試験片温度が 450 °C 程度よりも高くなるにつれて、炭素鋼の温度依存性と同様に腐食量は急激に増大する。
- ③ ②の試験片減肉量の試験片温度依存性は、灰の付着速度と生成する溶融塩の変化に密接に関連しているものと考えられる。

本研究で明らかにした実機環境下での試験片温度 400～480 °C 範囲におけるステンレス鋼 (SUS310J1) の減肉特性は、国内の廃棄物発電ボイラで主流となっている蒸気条件 400 °C 級を上回る領域のデータであり、さらなる高温化ボイラの設計に資する基礎的知見として活用できる。

一方、今回開発した試験手法では従来からのプローブ試験に比べて腐食量を評価する面が小さいため、たとえば高耐食性材で問題となる孔食等、局部腐食といった情報が得られにくいといった課題がある。実設計における材料の選定では、それぞれ補完するよう活用していくべきである。

なお、本成果はストーカ炉における減肉特性であり、炉形式が異なる施設であれば、減肉特性も異なることが予想される。

[謝 辞]

本試験は 2008 年度から 2011 年度にかけて実施してきたものである。試験実施にあたり多大なるご協力をいただきました関係各位に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 吉葉正行：先進型廃棄物発電プラント環境における耐熱合金システムの複合型高温腐食損傷と対策，日本金属学会会報「まてりあ」，第 38 巻，第 3 号，pp. 203-211 (1999)
- 2) V. K. Fassler, H. Leib and H. Spahn: Korrosionen an Müllverbrennungskesseln, Mitteilungen der VGB, Vol. 48, pp. 126-139 (1968)
- 3) (動金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，平成 4 年度成果報告書，p. 42 (2003)
- 4) 吉葉正行：高温腐食試験方法の標準化動向，耐熱金属材料第 123 委員会研究報告別刷，第 46 巻，第 1 号 (2005)
- 5) (動金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，総合成果報告書 (2000)
- 6) 静間 誠，佐々木信，佐藤啓司，三好 慶，塚上八十治，高田茂伸：高効率ごみ発電のためのスーパーヒーター材質の検討 (第二報)，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 319-322 (1995)
- 7) 中川博勝，中川精和，萩原 均：高効率ごみ発電用ボイラの開発 —— 過熱器管材料の選定 ——，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 327-329 (1995)
- 8) W. Ma, V. S. Rotter, D. Shao and G. Chen: High Temperature Corrosion in a 24MW Waste-to-Energy Plant, Proceeding of the 18th Annual North American Waste-to Energy Conference, pp. 1-6 (2010)
- 9) 特許公開公報 特願 2008-228809 号
- 10) 新日鉄住金(株)：ボイラ用シームレス鋼管
https://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/P008.pdf (閲覧日 2015 年 9 月 1 日)
- 11) 引田浩之：ごみ焼却排ガス中塩化水素濃度の変動と消石灰吹込み制御，EICA，第 12 巻，第 2 号，pp. 74-75 (2007)
- 12) 長沼 宏：固体燃焼ボイラにおける灰付着低減技術，火力原子力発電，第 20 巻，第 6 号，pp. 558-564 (2009)
- 13) 平等幸太，大淵敦司，中村利廣：都市ごみ焼却飛灰の粒度別分析，第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 202-204 (2008)
- 14) 占部武生：ごみ焼却炉内での元素，特に重金属類の挙動，衛生工学研究論文集，pp. 49-60 (1986)
- 15) 貴田晶子，野馬幸生，高延堅三：焼却炉における元素の挙動とその類似性，廃棄物学会論文誌，第 2 巻，第 1 号，pp. 11-19 (1991)
- 16) 酒井 護，西尾孝之，西谷隆司，北野雅昭：焼却工場搬入ごみの金属含有量調査，第 21 回廃棄物資源循環学会講演論文集，pp. 9-10 (2010)
- 17) 川原雄三：廃棄物燃焼発電ボイラにおける高温腐食機構と耐食材料の研究，東北大学博士論文 (1998)
- 18) 中川精和，松永康夫：ごみ焼却炉ボイラチューブの酸化および還元雰囲気下での腐食挙動について，106th 腐食防食シンポジウム資料，pp. 89-99 (1995)

High-temperature Corrosion Characteristics of SUS310J1 in Waste to Energy Plants

Koya Takeda*, Masahiro Sugata*, Isamu Maekawa* and Ikuo Shimomura**

* Plant & Infrastructure Company, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

** Corporate Technology Division, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

† Correspondence should be addressed to Koya Takeda :

Plant & Infrastructure Company, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.
(1-1-3 Higashikawasaki-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-8670 Japan)

Abstract

WtE (Waste to Energy) plants contribute to the realization of a low-carbon society. Therefore, promotion of high-efficiency WtE power generation plants is expected in Japan. However, WtE plants have severe problems with the corrosion of boiler tubes, especially super-heater tubes. For this reason, the steam conditions of WtE boiler plants have been limited to 4 MPa and 400 °C.

It is very important to understand the high-temperature corrosion characteristics of super-heater tubes in actual WtE plants in order to design boilers that can have higher temperature steam conditions compared to current plants.

We developed a new tool for measuring the corrosion rate in a short period of time compared to conventional methods. Using this tool, we have measured many corrosion rates of SUS310J1 stainless steel in WtE plants with stoker type waste incinerators. SUS310J1 has been widely used as a high-temperature corrosion-resistant material for super-heater tubes in Japan.

Through this research, we found that the corrosion rate of SUS310J1 at gas temperatures below 550 °C and metal temperatures from 350 °C to 450 °C reaches a maximum at a metal temperature of around 400 °C after which it stays nearly constant. At higher gas and metal temperatures, however, the corrosion rate increases rapidly.

Keywords : WtE (waste to energy) plants, high-efficiency power generation, high-temperature corrosion, SUS310J1 stainless steel