【 論 文 】

廃棄物発電ボイラにおける腐食連続モニタリングと燃焼場の影響

竹 田 航 哉*・亀 井 裕 次**・松 藤 敏 彦***

【要 旨】 国内における廃棄物発電ボイラは高効率化に対して高い潜在能力を有しているものの、高温腐食によるボイラ管、特に過熱器管の腐食速度が増大する懸念があるため、なかなか導入が広がっていない。

高効率ボイラを普及させていくためには、精度高くボイラ管の余寿命を予測することとともに腐食速度を抑制する技術が望まれる。そのため、運転中における腐食速度に影響を及ぼす腐食環境の挙動に関する知見・情報が重要となる。

そこで、交流インピーダンス法を用いた腐食センサをガス温度の異なる2箇所の過熱器管近傍に設置し、腐食速度の連続モニタリング試験を実施した。

試験の結果、運転中の腐食速度は変動しているが、その挙動は計測位置で異なっていた。また、腐食速度が速い領域では、腐食速度と乾燥段への供給空気量とに有意な相関が認められ、乾燥段空気量の増減から腐食速度が変化するまでに約8時間の差があることを示した。

キーワード：廃棄物発電、高温腐食、交流インピーダンス法、腐食センサ

1. は じ め に

再生可能エネルギーは温室効果ガスの削減等、環境改善が可能であるため、その利活用が進められている。廃棄物系バイオマスを用いる廃棄物発電は、再生可能エネルギーの中で比較的安定した発電が可能であり、また電力需要地に近い分散型電源としての機能を有していることから近年特に注目されている。上記に加えて、既存技術でもあることから他の再生可能エネルギー利活用技術に比べて広く普及することが期待されるとともに、エネルギー回収の面で潜在的な能力を高く有していることから、たとえば「廃棄物発電の高度化支援事業」¹⁾ 等高効率化や導入促進に向けたさまざまな施策がとられている。

より高効率に発電を行う技術の一つとしてボイラ蒸気条件の高温・高圧化がある。しかし、高効率発電ボイラとして現在主流である蒸気条件4 MPa×400℃級は、1990年代から導入されはじめたにもかかわらず、それ以降高温・高圧化はほとんど進んでいない。この理由としては、ボイラを高温・高圧化することでボイラ管の高温腐食によ

る損傷リスクが増大し、ボイラの安定運転確保や維持補修費の増大といった経済性に対する懸念があげられる。高効率発電ボイラの安定な運転のためには、ボイラ管の腐食速度を把握し高精度な余寿命予測が重要となってくる。

運転中の腐食速度を測定する腐食モニタリング技術については、電気化学測定法を適用した技術の実用化が鋭意進められており、Mahanenら²⁾は石炭と木質系バイオマスの混合物やRDFを燃料とした循環流動床ボイラにおいて、プローブを用いた腐食試験と腐食モニタリング試験について報告している。西方ら³⁾や中川⁴⁾はごみ焼却炉を対象とした試験法について報告している。また、亀井ら^{5,6)}は廃棄物発電ボイラの蒸気温度が約300℃以上の過熱器管に適用可能となる、3電極法を採用した腐食センサの開発をしており、国内のごみ焼却施設での試験にて腐食センサ近傍の過熱器管の腐食速度を間接的に監視できる可能性を示している。

一方、ボイラ管余寿命予測については、点検前後における肉厚測定結果に基づき寿命を予測し、ボイラ管の維持管理計画を策定しているのが現状であり、運転中に腐食速度を測定することによる寿命予測はできていない。管の肉厚変化による算出には長時間を要するが、著者ら⁷⁾は、評価する材質で作成した試験片の質量減少により腐食速度を算出することで短時間で材質の腐食量を評価できる試験手法を確立し、国内のごみ焼却施設にお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)の評価試験を行っている。しかし、本試験

原稿受付 2016. 4. 19 原稿受理 2016. 11. 22

* 北海道大学大学院工学研究院、
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

*** 北海道大学大学院工学研究院 環境創生工学部門

連絡先：〒654-0014 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 廃棄物発電ボイラにおける高温腐食機構

手法で得られる腐食量は試験期間全体を通じての積分量のみであり、運転中の燃焼状態の変化に伴う腐食速度の推移は把握できない。

廃棄物発電ボイラにおける高温腐食の進行は、図1に示すように考えられる。ごみ中に含まれる多様な成分が燃焼過程を経て、ガス状もしくはばいじんとしてボイラへ移動する。ボイラ管（金属）表面には酸化皮膜が存在しており、この皮膜表面に移動してきた成分が凝縮あるいは付着して付着灰を形成する。付着灰中で溶融塩が生じると皮膜を侵食して金属の腐食が進行する。この現象には、ボイラ管の曝露温度のほか、ガス成分やばいじんの成分および量といった腐食要因が複雑に関与しており⁸⁾、運転中にごみ特有の不均質性に伴って燃焼状態および腐食要因が変動するので、腐食による損傷量（腐食速度）は非定常的に変化していることが予想される。

本研究では温度やガス成分、ばいじん成分等の腐食要因による腐食のしやすさを示す条件を「腐食環境」として、この腐食環境の腐食速度に対する影響を明らかにすることを目的とする。これによって、腐食環境を改善する対策を講じることが可能となれば、腐食速度を抑制することができるため、高効率ボイラの安定運転やさらなる高温・高圧ボイラを設計するための重要な情報となる。

著者ら⁹⁾は亀井らが開発した腐食センサを使用して試験電極温度に設定した2つの腐食センサをガス温度の異なる条件に設置し、約3週間の腐食連続モニタリング試験を実施し、腐食速度の推移が燃焼用空気供給量と相関があることを報告している。そこで今回、この試験で得られたデータを基に腐食速度に対する腐食要因の関係について、より詳細な検討を行った。

2. 腐食速度測定方法と腐食モニタリング装置

腐食環境と腐食速度の関係を明らかにするためには、運転中における腐食速度のリアルタイム測定（腐食モニタリング技術）が必要となる。

2.1 測定原理

腐食現象は電気化学的な反応であり、腐食速度 r_{corr} は式(1)のとおり、金属によって決まる定数（ $=M/(z \cdot F \cdot \rho)$ ）と腐食電流 I_{corr} との積にて表すことができる。

$$r_{corr} = k \cdot M / (z \cdot F \cdot \rho) \cdot I_{corr} \quad (1)$$

r_{corr} : 腐食速度 [mm/y]
 k : 係数 (3.15E+08) (※ cm/s $\Rightarrow$ mm/y の換算用)
 M : 金属の原子量 [g/mol]
 z : 電荷数 [-]
 F : ファラデー定数 [C/mol]
 ρ : 密度 [g/cm³]
 I_{corr} : 腐食電流 [A/cm²]

廃棄物発電ボイラ過熱器管に生じる激しい高温腐食は、付着灰中に含まれる塩化物/硫酸塩の共晶塩に起因する溶融塩腐食であるとの考え方と塩化水素を含む燃焼ガスによる腐食であるとの考え方に大別されるが、付着灰の融点以上の温度領域では溶融塩腐食と推察されている¹⁰⁾。

溶融塩腐食モデルと等価回路モデルを図2に示す。金属と溶融塩が接触すると、金属側では酸化反応が、溶融塩側では溶融塩中の酸化体と還元反応が起きる。両反応における腐食電流は等しく平衡状態にあり、材料や反応に応じた比例定数 K_{corr} が発生する。このとき、金属-溶融塩界面の分極抵抗 R_p とすると、腐食電流 I_{corr} と比例定数 K_{corr} の間には式(2)の関係が成り立つ。

$$I_{corr} = K_{corr} / R_p \quad (2)$$

I_{corr} : 腐食電流 [A/cm²]
 R_p : 分極抵抗 [Ω cm²]
 K_{corr} : 比例定数 [V]

溶融塩腐食モデルは溶融塩の抵抗（溶液抵抗 R_{sol} ）,

図2 溶融塩腐食モデルと等価回路モデル⁹⁾

Z : 界面インピーダンス
 R_{sol} : 溶液抵抗 (焼却灰の抵抗)
 R_p : 分極抵抗
 C_{dl} : 電気二重層容量

図3 周波数とインピーダンスの関係

金属-溶融塩界面の電荷移動抵抗（分極抵抗 R_p ）および電気二重層容量 C_{dl} からなる等価回路モデル¹¹⁾で模擬することができる。

この回路に低周波数域から高周波数域まで交流電圧を印加して、インピーダンス Z を測定し周波数応答解析を行うと、低周波数域では溶液抵抗 R_{sol} と分極抵抗 R_p の合算値が、高周波数域では溶液抵抗 R_{sol} がインピーダンスとして得られるため、低周波域の測定値と高周波域の測定値の差分にて分極抵抗 R_p が求まる。これらの関係を模式的に表したものを図3に示す。この手法で分極抵抗を測定する方法を交流インピーダンス法とよぶ。なお、より詳細な測定原理については参考文献11)を参照にされたい。

次項に示す腐食センサは交流インピーダンス法で分極抵抗を測定する。腐食電位は理論的に予測できないため、あらかじめ系を模擬した実験室での試験等で得た分極抵抗と腐食電流の関係（4.3参照）に基づき、測定した分極抵抗を腐食電流に変換することで金属の腐食速度を求めることができる。

2.2 腐食センサの構造

図4(a)に腐食センサ外観を示す。試験片ならびに各電極は外周面にネジ加工した絶縁部材を介して金属製の短管（外径 42.7 mm, SUS310J1 製）に取りつけられる。短管の内側には冷却用の空気を供給できるようになっている。

センサの構造は図4(b)に示すとおり、試験片と試料電極、参照電極、対極の3種の電極で構成されている。試験中はセンサ部も含めた管表面に灰が付着し、試験片や各電極は付着灰で覆われることになる。

試験片は試験期間中の腐食速度を質量変化により求めるものである。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ており、板部表面が曝露面となる。板部は概略寸法直径 11 mm、円柱部と合わせた高さ 10 mm で質量は 5 g 程度である。この内部の

図4(a) 腐食センサ外観

図4(b) 腐食センサ構造

アダプタ収容部には、熱電対を保持する熱電対アダプタが収容されており、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、表面温度が計測できる構造となっている¹²⁾。

試料電極は図2の金属にあたり、試料電極表面に付着した灰に含まれる溶融塩との間で溶融塩腐食が生じる。参照電極は電位を計測する際に基準となる電極、対極は試料電極と回路を構成するための電極である。対極は白金製で、測定時は試料電極との間に交流電圧を印加して、試料電極と参照電極との間に電流を発生させる。3つの電極は白金製の電気化学リード線により電気化学測定装置（北斗電工(株) HZ-5000）に接続されており、試料電極と参照電極間の電流を測定して分極抵抗を算出する。参照電極は試料電極との電位差を求めるためのもので、先端を封じたムライト管の中に $\text{AgCl-ZnCl}_2\text{-NaCl}$ が封入され、試料電極には、表面温度が計測できるように熱電対を設置している。短管内部には試料電極温度を制御するため、ブロウで冷却空気を供給し、データはPCで記録した。

今回、腐食センサの試料電極ならびに腐食試験片は、試験を実施した施設の過熱器管材料であるステンレス鋼（SUS310J1）を使用した。材質組成を表1に示す¹³⁾。表中のFeは主要成分であり、他成分とのバランスによっ

表 1 SUS310J1 の組成¹³⁾

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

で割合が決まる。

なお、対象金属が SUS310J1 の場合、式(1)における係数と金属によって決まる定数の積は 8,060 となる。

3. 試 験 内 容

3.1 腐食試験

試験は都市ごみを対象とした全連続式のストーク式ごみ焼却炉（処理規模：350 ton/日×2 炉，ボイラ蒸気条件：4 MPa×400℃）にて実施した。図 5 に示すように腐食センサを，過熱器がある第 3 煙道の 2 箇所の計測座から煙道内に設置して約 3 週間曝露させた。1 回の分極抵抗測定におおむね 10～15 分要するため，腐食測定間隔を 30 分とした。分極抵抗測定条件を表 2 に示す。

試料電極の温度は冷却用空気量により制御するが，曝露ガス温度は腐食センサを設置した座の位置と運転状況により決まってくる。試験前における各計測座位置でのガス温度と試料電極温度設定値を表 3 に示す。試料電極温度は，別途実施した試験にて金属温度 350～450℃の間で腐食速度の速い温度域と考えられた 380℃に制御した。また，試験期間中は腐食センサを設置した位置におけるガス温度ならびに腐食センサの試料電極，試験片温度を分極抵抗測定と同時に計測した。

試験終了後，腐食センサを計測座から抜き出し，電極部に付着している灰を採取した。その後，試験片を短管から取りはずし，後述する脱スケール処理を施して質量を計測し，腐食速度を算出した。

図 5 腐食センサ設置位置

表 2 分極抵抗測定条件

	項 目	条 件
インピーダンス 測定	測定周波数範囲	10 mHz～20 kHz
	印加電圧	10 mV～1 V
	検出電流レンジ	±1 μA～±10 μA
	入力インピーダンス	10 ¹¹ Ω

表 3 腐食センサ曝露温度条件（計画時）

設置場所	過熱器入口	3 次過熱器入口
ガス温度	570℃	480℃
試料電極温度	380℃	380℃

3.2 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た上で，精密秤量にて質量を計測し記録しておく。

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，取りはずした試験片を日本工業規格「金属材料の高温腐食試験方法通則（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・記録する。

試験前後の試験片質量変化から試験期間中の腐食減量を算出する。

3.3 付着灰分析

試験後に電極部から採取した付着灰について下記の分析を行った。3.3.2 X 線回折および 3.3.3 示差熱分析では，採取した灰を乳鉢で粉碎してから分析に供した。なお，採取した付着灰の一部は電極部側にスケール層があったため，粉碎後に可能な限り除去した。

3.3.1 SEM-EDS 分析

付着灰の疎密状況や熔融した形跡を調査することを目的として，供試材断面に真空条件下にてオートファインコーター JEC-3000FC（日本電子株式会社）により金を約 2 nm コーティングした後，走査型電子顕微鏡 JSM-6360（日本電子株式会社）を用いて表面状態の観察を行った。また，厚み方向での成分分布を把握するため，付属のエネルギー分散形 X 線分析装置 JED-2300（日本電子株式会社）により，元素定性分析ならびに ZAF 法による簡易定量分析を

行った。

3.3.2 X線回折

灰中に含まれる結晶成分の同定を目的として、全自動多目的X線回折装置PW3050（スペクトリス(株)）にて行った。

3.3.3 示差熱分析 (TG-DTA)

灰中に含まれる溶融塩の融点を調査することを目的として、高温型示差熱走査熱量計DSC6300（セイコーインスツルメンツ(株)）を用いて、 N_2 ガス50 mL/min供給下において、10℃/minで室温から900℃まで昇温して分析を行った。分析には約20 mgを供した。

4. 試験条件および結果

4.1 曝露条件

試験期間中は過熱器の灰を払い落とすためおおむね1日に1回の頻度でスートブローが実施されていた。燃焼温度およびバグフィルタ（BF）出口 O_2 濃度、ならびに腐食センサの曝露条件と採取データ点数を表4に示す。表より試料電極の曝露条件はほぼ計画どおりであるものの、試験片温度は10～20℃程度低いことがわかる。これは、短管内における冷却用空気流れの影響により試料電極と試験片とで冷却能が変化したためと考えている。

全測定回数に対して得られた分極抵抗のデータ点数が

表4 腐食センサ曝露条件

試験期間		2008年10月22日～11月17日	
燃焼ガス温度		937℃	
BF出口 O_2 濃度		7.8%	
腐食センサ設置位置		過熱器入口	3次過熱器入口
曝露時間		623.0時間	626.4時間
ガス温度	平均	577.7℃	463.7℃
試料電極温度	平均	380.6℃	380.6℃
試験片温度	平均	357.4℃	368.6℃
データ点数	全測定回数	2242	2241
	記録データ数	976	278

大きく異なるのは、測定で得られた周波数とインピーダンスの関係ではばらつきが大きく図3のようにカーブフィッティングができない場合、信頼度の低いデータとして記録しないようにしたためである。信頼度が低くなる原因としてはセンサ電極部の灰付着状況の影響が大きいと考えられる。なお、データを記録していない期間中における分極抵抗値は、大小といった定性的な傾向も含めて不明である。

4.2 分極抵抗

分極抵抗の推移を図6(a)(b)に示す。分極抵抗を記録しなかった期間（データ欠損部）の値は、その期間前後の値で線形内挿している。なお、データ欠損部の補間方法としては、得られた分極抵抗を平均化（たとえば計測

図6(a) 各計測位置における分極抵抗の推移（過熱器入口）

図6(b) 各計測位置における分極抵抗の推移（3次過熱器入口）

図 6 (c) 各計測位置における溶液抵抗の推移（過熱器入口）

図 6 (d) 各計測位置における溶液抵抗の推移（3 次過熱器入口）

時点から過去 10 点の対数平均値を算出）した上で線形内挿する方法もある。

図より分極抵抗は常に変動していることがわかる。その変動幅はおおむね 1 桁程度であるが、過熱器入口では 3～4 桁程度振れる場合も認められる。この理由としては、腐食測定間隔が 30 分のため、この間にゴミ質の変動やスートブロー等により、腐食に影響する環境が大きく変化していることがあげられる。

また、分極抵抗を求める際の誤差も考えられる。図 6 (c) (d) に両測定位置における溶液抵抗の推移を示す。図からわかるように、過熱器入口の溶液抵抗は 3 次過熱器入口に比べて 2 桁ほど高いため、分極抵抗に及ぼす溶液抵抗の変動の影響が大きくなる。

分極抵抗が両計測位置で記録できた 450 時間以降において、それぞれ分極抵抗 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 付近で推移しているものの、過熱器入口のほうが全体として高い傾向にある。

4.3 腐食速度

試験片の質量減少量から計算した各試験片の試験期間中の減肉量ならびに腐食速度を表 5 に示す。腐食速度はガス温度が高い過熱器入口のほうが低く、著者ら⁷⁾が報告しているステンレス鋼 (SUS310J1) の減肉特性と同様な傾向であった。

表 5 試験片腐食速度

腐食センサ設置場所	過熱器入口	3 次過熱器入口
試験期間中の減肉量 (試験片質量計測)	0.053 mm	0.063 mm
腐食速度 (上記減肉量より算出)	0.75 mm/y	0.89 mm/y

次に腐食センサで測定した分極抵抗から各分極抵抗に対する腐食速度を算出した。亀井ら¹⁴⁾が実験室において求めた $R_p - I_{corr}$ の関係に基づき $\log I_{corr}$ と $\log R_p$ をプロットすると、傾き 1.44 が得られるため腐食速度 r_{corr} は式(3)で表すことができる。

$\log I_{corr}$ と $\log R_p$ の関係は式(2)に示すように理論的には傾きは 1 となるが、張ら¹⁵⁾は傾きが 1 にならない理由として、測定時間の観点で実際のモニタリングに適した周波数範囲（低周波数域）では、分極抵抗として不十分であるためとしている。一方、実験的に得られた分極抵抗を用いても相関は極めてよく、腐食電流を推定できると報告にあることから、今回は式(3)を用いて腐食速度を算出した。

$$r_{corr} = k_2 \cdot k_1 \cdot (1/R_p(t_i))^{1.44} \quad (3)$$

k_2 : 定数 (SUS310J1 の場合 : 8,060)
 $R_p(t_i)$: 各時間 t_i の分極抵抗 [Ωcm^2]
 k_1 : 係数 [—]

k_1 は試験片の質量変化から算出した試験片腐食速度に式(3)の積分値が合致するように求めた。その結果、過熱器入口では $k_1=4.87$ 、3次過熱器入口では $k_1=32.2$ となった。 k_1 は式(2)における比例定数 K_{corr} に相当する。これは材料や反応によって決まる値であり、過熱器入口と3次過熱器入口の k_1 は同じになると考えられる。

今回、分極抵抗の収率が高い過熱器入口の k_1 値のほうが信頼性は高いと考えた場合、3次過熱器入口の k_1 値が大きい原因として、線形内挿した期間の分極抵抗が実際よりも高かったと推定される。

5. 腐食機構の考察

5.1 試験片減肉量の推移

式(3)から算出した腐食速度に基づく試験片減肉量の推移、ならびに腐食センサ曝露条件と各燃焼用空気量の推移を図7(a)～(d)に示す。これらが、腐食連続モニタリングデータである。

図7(a)から過熱器入口における試験片減肉量は全体的に微増傾向であるが、440時間付近と550時間以降に著しく上昇している期間が認められる。一方、図7(b)からわかるように3次過熱器入口では、340時間前後に

急激に上昇している箇所を除くと試験片減肉量はおおむね直線的に増加している。

試験期間中のガス温度は図7(c)に示すように過熱器入口でおおむね550～600℃、3次過熱器入口で450～500℃の範囲で変動している。また、節炭器出口ガス温度は過熱器管へのスートブローの影響で周期的に推移しているものの、試料電極温度は設定した380℃で制御されていることがわかる。

図7(d)は各燃焼用空気量の推移である。各燃焼用空気は安定な燃焼を維持することを目的として制御されており、腐食センサの曝露条件とは無関係に行われている。

図7(a)、(b)において試験片減肉量が急激に増加している箇所があるが、図7(c)や図7(d)から曝露条件は大きく変化しておらず、各燃焼用空気との相関はみられない。一方、ごみの不均質性に由来する燃焼状態の変動は短時間であることから、こうした急激な減肉量増加の要因となることが考えられる。なお、ガス温度の高い過熱器入口では、この一時的な増加が全減肉量に与える影響が大きい。550時間以降に認められた50時間前後で0.04 mm程度の減肉が頻繁に生じると、試験片腐食速度は7 mm/y程度となるので、実際には考えにくい。今回、分極抵抗の瞬時値を用いて腐食速度を算出している

図7(a) 試験片減肉量の推移 (過熱器入口)

図7(b) 試験片減肉量の推移 (3次過熱器入口)

図 7 (c) 腐食センサ曝露温度環境の推移

図 7 (d) 各燃焼用空気量の推移

が、分極抵抗をたとえば過去 10 点のデータで平均化すると、図 7(a)に示す減肉量の推移と異なる結果が得られる。実挙動に即した減肉量の推移をモニタリングするには、得られた分極抵抗データから腐食速度の算出に際して、こういった処理が適当であるか、妥当性を判断する情報が乏しい現状では課題である。

5.2 付着灰分析

図 8 に腐食センサ付着灰の断面観察結果ならびに図中の各領域における SEM-EDX 結果を示す。図下がセンサ側、上がガス側になる。

図 8(a)の SEM 写真より試験期間中のガス温度平均が 580℃程度の過熱器入口に設置した腐食センサから採取した付着灰の断面は密なことがわかる。また、EDX 結果よりガス側の領域 4 では Ca や Cl が多く、領域 1 や 3 では Ca, S が多く検出されている。

一方、過熱器入口に比べてガス温度平均が 460℃程度と、低い 3 次過熱器入口に設置した腐食センサから採取した付着灰の断面は図 8(a)に比べて疎である。EDX 結果も図 8(a)とは異なり、各領域で試料電極の構成成分である Cr や Fe が認められる。このことは、構成成分の一部が溶解あるいは揮散したことを示している。

次に X 線回折により同定された結晶性物質と示差熱分析で検出された吸熱ピーク温度を表 6 に示す。表よりいずれの付着灰中も硫酸塩が多いが、過熱器入口に比べてガス温度の低い 3 次過熱器入口では NaCl が同定されていることがわかる。NaCl は他の塩化物や硫酸塩と共存して融点の低い熔融塩を生成する物質の一つである¹⁶⁾。

また、両付着灰から 370℃程度の吸熱ピークが検出されている。この結果から、試料電極温度が 380℃であることを踏まえると、本温度域に融点をもつ熔融塩による腐食が示唆された。加えて、3 次過熱器入口では 350℃程度にも吸熱ピークが検出されていることがわかる。

以上より、3 次過熱器入口における曝露温度条件の方が、付着灰中における試料電極温度付近で熔融する熔融塩が多く生成していた可能性が高く、腐食が進行しやすいと考えられる。

高温腐食機構については図 1 で説明したが、酸化皮膜は侵食されると再び酸化により修復（生成）される。したがって、金属の腐食減肉は、金属表面における酸化皮膜の生成速度よりも腐食速度が速いことで進行する。過熱器入口と 3 次過熱器入口においては図 9 (p. 35) のような違いがあると考えられる。過熱器入口では図 9(a)のように熔融塩による酸化皮膜の侵食は小さく（図中矢

図8 (a) 腐食センサ付着灰断面およびEDX（過熱器入口）

図8 (b) 腐食センサ付着灰断面およびEDX（3次過熱器入口）

表6 付着灰分析結果

	過熱器入口	3次過熱器入口
X線回折	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄
	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃
	Na ₂ SO ₄	NaCl
		CaSO ₄
示差熱分析	376.9℃ (W)	352.1℃ (W)
	730.5℃ (S)	371.3℃ (W)
	759.0℃ (S)	

W：弱いピーク
S：強いピーク

印)、腐食はほとんど進行しない。3次過熱器入口では灰中の溶融塩が多く、酸化皮膜の侵食が酸化皮膜の修復速度を上回るため腐食する。

なお、過熱器入口で440時間付近や550時間以降に一時的に認められた急激な腐食量増加の原因は、現段階では明らかにできていないものの、付着灰を密に形成していることから、燃焼しているごみ質の影響を受けて一時的に酸化皮膜の侵食を受けた際、酸化皮膜の修復に必要な

図9 皮膜の侵食と修復 (a) 過熱器入口, (b) 3次過熱器入口

な金属面までの酸素の拡散が十分でなく、速度の関係が変化したものと考えられる。

5.3 燃焼用空気の影響

図6(b)より急激な変動を除くと3次過熱器入口においては周期の長い変動がみられ、また図7(a)よりガス温度の高い過熱器入口ではほとんど腐食が進行しないことがわかる。試験期間中、図7(c)(d)に示すように温度はほぼ一定であるのに対し、燃焼用空気量は変化している。そこで、腐食速度の大きな変化に及ぼす空気量の影響を把握することを目的として、3次過熱器入口における腐食速度の推移と各燃焼用空気量との関係について調べた。図10(a)～(b)にそれぞれの測定値を含めた過去10点の値を平均化した移動平均の推移を示す。なお、扱った腐食速度データはデータ欠損部の少ない試験時間480時間以降のものである。

図10(a)より腐食速度と時間差があるものの、乾燥段空気量の推移と比較的合致していることがわかる。また、図示していないが、一次空気量に対する各段の空気割合と腐食速度の関係についても調べたところ、乾燥段割合の推移との間に乾燥段空気量と同様な関係が認められた。

図10(a)中に示す各ピークの最大値近傍のA-A'～E-E'点におけるおおよその時間差を表7に示す。なお、

各ピークは細かい変動を含むが、なめらかな山型になると仮定して最大値となる時間を推定した。表より乾燥段空気量の変化の3～6時間後に腐食速度が変化していることがわかる。

上記の結果を踏まえ、腐食速度(移動平均)と乾燥段空気量(移動平均)の相関について調べた。480～620時間にわたり両者の相関を求めたところ有意な関係は認められなかったことから、腐食速度の2つのピークが認められる480～540時間と、3つのピークが認められる540～620時間の2つに分けることにした。結果を表8に示す。決定係数が最大となる時間差は、いずれの時間帯も時間差8時間程度であり5%を有意水準とした場合、有意性が認められた。

ストーカ式焼却炉では一般的に乾燥段空気量は燃焼段で良好に燃焼するように制御されており、投入されたごみを乾燥させるために供給される。

Bøjerら¹⁷⁾はストーカ式の廃棄物焼却炉にて燃焼ガス組成、温度ならびに乾燥段、燃焼段、後燃焼段におけるごみ層からの揮発成分について調べており、Cl, Na, K, Caはごみ投入口に近い乾燥段下流側で多く揮発し、燃焼段へと進むにつれて次第に減少していくと報告している。

NaやKの塩化物は過熱器管に付着し、高温腐食の原

(腐食速度：3次過熱器入口、試験時間：480～630時間)

※ A～E：腐食速度、A'～E'：空気量 各ピーク最大値時

図10(a) 腐食速度および乾燥段空気量の推移(移動平均)

図 10 (b) 各空気量の推移 (移動平均)

表 7 腐食速度ピークと乾燥段空気量ピークの時間差

区間	A-A'	B-B'	C-C'	D-D'	E-E'
時間差	6 時間	4 時間	6 時間	3 時間	6 時間

表 8 腐食速度と乾燥段空気量の回帰分析結果

	480～540 時間	540～620 時間
時間差	8.4 時間	8.9 時間
決定係数	0.09	0.20
切片	-2.91	-1.94
係数	0.0009	0.0005
t 値	2.55	4.50
P 値	0.013	2.24E-05

因となる溶融塩を形成する成分の一つであることが知られている¹⁶⁾。そこで、腐食速度に及ぼす乾燥段空気量の影響について以下のように推察する。

乾燥段に供給される空気量を増加させると、乾燥したごみのうち燃焼する分が増加して、ごみの温度は上昇する。この際、供給空気中の酸素は燃焼で消費されるが、十分な酸素量がないため、Na や K の塩化物はそのまま揮発する。一方、乾燥段で Na や K の塩化物が揮発しなかった場合は、燃焼段にて揮発することになる。燃焼段では燃焼に必要な空気が供給されることから余剰酸素があり、Na や K の塩化物の一部は硫酸塩化する。図 11 は熱力学的化学平衡計算ソフト (HSC Chemistry 5.11 (Outokumpu Research Inc. 現: Outotec Inc.)) を用いて、酸素不足条件 (O_2 濃度: 0 %) と酸素余剰条件 (O_2 濃度: 3 %) における 400～1,000 °C の Na 化合物 (塩化物, 硫酸化物, 酸化物) の存在比を試算した結果である。試算条件は燃焼ガス中の O_2 濃度が 6.4 %, HCl 濃度が 250 ppm 程度, SO_2 濃度が 50 ppm 程度になるよう設定し、ここから酸素分を窒素分と置き換え O_2 濃度を減じた。図からわかるように、酸素不足条件では 800 °C 以上で NaCl のほぼ全量がガス状となっているのに対して、酸素余剰条件では 800 °C と 900 °C では NaCl の半分程度がガス状となり、残りは Na_2SO_4 となっている。

図 11 (a) Na 化合物の存在比 (酸素不足条件)

図 11 (b) Na 化合物の存在比 (酸素余剰条件)

ただし、1,000 °C では Na_2SO_4 も分解されて NaCl のガス状が増えている。

このように乾燥段から腐食要因成分である Na や K の塩化物の揮発量が変わることで腐食センサ電極部への付着量に変化し、その影響により腐食速度が変動する。なお、Pb や Zn といった重金属類も同様な挙動を示し、十分な酸素がない環境では塩化物として揮発する。

乾燥段空気量に対して腐食速度の変動が 8 時間程度遅れているのは、Na や K の塩化物が燃焼により揮発し、一部が管に付着した後、これらが付着灰中で溶融塩を形成して腐食反応が生じるまでの時間差があるためと考えられる。

前報⁹⁾において腐食速度の推移は燃焼用空気供給量と

相関があることを報告していたが、今回得られたデータを用いて新たに解析したところ、乾燥段空気によって腐食環境が変化していることが判明した。

6. お わ り に

実機環境下における過熱器管材料の腐食速度の変化と、その変化に及ぼす燃焼用空気供給量の影響を調べるため、交流インピーダンス法を用いた腐食センサを過熱器近傍に設置し、腐食連続モニタリングを実施した。結果を以下に示す。

- ① 試料電極の腐食速度は時々刻々と変化していることを示し、ガス温度条件によって腐食の挙動が異なることを明らかにした。
また、腐食速度が短時間で増加する時間帯が観察された。この原因は明らかにできていないが、燃焼しているごみ質の影響を受けて一時的に酸化皮膜の侵食速度と修復速度の関係が変化したものと考えられる。
- ② 試験期間中のガス温度平均が 460℃程度であった 3 次過熱器入口では腐食が進みやすい。これは、このガス温度域が試料電極温度 380℃程度に融点をもつ溶融塩の生成に適した領域であるためと考えられる。また、腐食速度は乾燥段空気量の増減に伴って変化し、乾燥段空気量の増減に対応して腐食速度が変化するまでには約 8 時間の差があることを示した。

乾燥段空気の供給量は、ごみ層からの Cl や Na, K といった過熱器管付着灰中の溶融塩を形成する成分の揮発量を変化させていることが考えられる。そのため、空気量の制御幅と全体の腐食量に及ぼす影響度合いによっては、燃焼制御により腐食環境を緩和化できる可能性を示しており、本研究で得られた知見は、過熱器管の長寿命化や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。なお、ごみとして持ち込まれる腐食原因物質の量により腐食量が大きく変化する可能性もあることから、極力抑制していくことも重要である。

一方、連続モニタリング技術そのものについては、腐食センサで測定する分極抵抗の収率を向上させることや、試験片減肉量でキャリブレーションすることなく、得られた分極抵抗値から直接精度の高い腐食速度が算出できるよう、さまざまな系や材料における R_p - I_{corr} 関係のデータベース化が必要であると考えられる。

また、腐食速度を算定する際に分極抵抗の瞬時値を用いるか、平均化した値を用いるかで減肉量の推移が変わる。実炉環境における材料の腐食挙動をより精度良くモ

ニタリングするには、こういった方法が妥当であるかデータを蓄積して評価していくことが不可欠である。

[謝 辞]

本試験は 2008 年度に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) 環境省：廃棄物発電の高度化支援事業
<https://www.env.go.jp/guide/budget/h28/h28-gaiyo/073.pdf> (閲覧日 2016 年 3 月 10 日)
- 2) J. Mahanen, K. Vanska and E. C. Zabetta: Corrosion Monitoring in Commercial CFBs, 22nd FBC, pp. 198-207 (2015)
- 3) 西方 篤, 柴橋威光, 張 弓, 水流 徹, 小林重夫, 占部武生：ごみ焼却炉環境での腐食のモニタリング, 材料と環境, '97 講演集, pp. 137-140 (1997)
- 4) 中川精和：ごみ焼却炉における腐食モニタリング法, 日本金属学会会報「まてりあ」, 第 38 巻, pp. 212-215 (1999)
- 5) 亀井裕次, 藤井健一, 水田明能, 藤本裕史：ごみ焼却炉ボイラ向け高温腐食センサの適用温度の拡大, 第 15 回環境工学総合シンポジウム, p. 229 (2005)
- 6) 亀井裕次, 水田明能, 藤井健一, 藤本裕史, 香西幸男：ごみ焼却炉向け高温腐食センサの実炉試験, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, C1-2, pp. 704-706 (2006)
- 7) 竹田航哉, 松下康樹, 内田博之：廃棄物発電ボイラの減肉特性, 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, pp. 429-430 (2012)
- 8) 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, pp. 203-211 (1999)
- 9) 竹田航哉, 菅田雅裕, 前川 勇, 上原伸基, 村田英彰, 下村育生, 亀井裕次：高温腐食センサによるごみ焼却炉ボイラ伝熱管の減肉モニタリング, 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, pp. 151-152 (2009)
- 10) 湯川憲一：ごみ焼却炉ボイラの高温腐食について, Zairyo-to-Kankyo, 第 46 巻, 第 1 号, pp. 3-7 (1997)
- 11) 春山志郎：電気化学 第 2 版, 丸善(株), pp. 287-302 (2006)
- 12) 特許公開公報 特願 2008-228809 号
- 13) 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 2016 年 2 月 7 日)
- 14) 亀井裕次, 高島 顕, 水田明能, 藤井健一：ごみ焼却ボイラ向け高温腐食センサの実炉試験, 第 50 回材料と環境討論会講演集, D-302, pp. 413-416 (2003)
- 15) 張 弓, 西方 篤, 水流 徹：ごみ焼却炉模擬環境における合金の耐食性評価への交流インピーダンス法の適用, 日本金属学会誌, 第 60 巻, 第 10 号, pp. 970-979

- (1996)
- 16) (勸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)
- 17) M. Bojer, P. A. Jensen, F. Frandsen, D.-J. Kim, O. H. Madsen and K. Lundtorp : Alkali/Chloride Release during Refuse Incineration on a Grate : Full-scale Experimental Findings, Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 528-539 (2008)

Corrosion-monitoring in Waste-to-Energy Plants, and Influence of Air Supply Volume on the Corrosion Environment

Koya Takeda*, Yuji Kamei** and Toshihiko Matsuto***

* Division of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University ;
Plant & Infrastructure Company, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

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

*** Division of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

† Correspondence should be addressed to Koya Takeda :
Environmental Plant Engineering Division Plant & Infrastructure Company,
Kawasaki Heavy Industries, Ltd.
(1-1-3 Higashikawasaki-cho, chuo-ku, Kobe 650-8670 Japan)

Abstract

Waste-to-Energy (WtE) boilers in Japan offer high potential for power generation. However, high-temperature corrosion of boiler tubes has hindered the introduction of high-temperature and high-pressure boilers that can achieve high-efficiency power generation.

To promote the wider use of high-temperature and high-pressure boilers, technologies to reduce these risks are important. Furthermore, technologies to predict life duration accurately are anticipated. Therefore, knowledge and information related to corrosion rate behavior during operations is extremely useful.

In this research, for continuous monitoring tests of corrosive environments, a corrosion sensor using AC impedance spectroscopy was placed in the boiler near the super-heater tubes at two locations having different gas temperatures.

Test results revealed that the corrosion environment is varied, but the behavior differed in each of the measurement positions. In the fast corrosion rate area, correlation was found between the corrosion rate and the amount of air supplied during the drying stage. Furthermore, the corrosion rate changed with delay of about 8 hr with respect to the change of that air.

Keywords : waste to energy plants, high temperature corrosion, AC impedance spectroscopy, corrosion monitoring