公害防止プラントの腐食と対策*

—焼却装置における腐食問題と対策—

—10月13日(土) 14:00~17:30—

岡田 秀 弥**

スピーカー 森 輝夫(日立造船(株)陸機事業本部環境設計部主任部員)

酒井 潤一(日本鋼管(株)技術研究所 表面処理研究室)

パネラー 乙黒 靖男(新日本製鉄(株)製品技術研究所研究部)

志垣 政信((株)タクマ 環境技術部次長)

公害防止機器は最近急速に発展した機器であり、かつ材料面では除去される物質から想定されるように腐食が大きな問題となっているが、現在発展途上にある機器については、各メーカーにおいて必ずしも十分にその内容を発表しうる段階とは考えられないので、今回は設計面においては一応の安定をみたゴミ焼却炉について設計面と材料の腐食の両面からの講演をお願いした。

講演後討論に移り所定時間を30分ほど超過し熱心な討議が交された。

1. 最近のゴミ焼却装置 (森 輝夫)

ゴミの組成は一般には、可燃分30~40%、水分55~40%、灰分15~20%(重量%)、低位発熱量1000~1500 kcal/kgが標準的な値である。これらの成分、発熱量は季節的に変動し、夏場は水分が多くなり発熱量も低下するのが特長である。可燃物の内容は複雑で一定でないが分析例では紙セロハン類、プラスチック類、木材竹類、繊維類などの順に含まれている。最近の動向としてゴミの中へのプラスチック類の混入の増加、それによる発熱量の上昇があげられる。現在のプラスチック混入率は生ゴミ中約8~15%と報告され、プラスチック生産量の増大に伴ない廃棄物中にもその影響が現われているものといえる。特に塩化ビニール系の廃棄物は、燃焼して塩化水素ガスを発生し、さらに塩化物系の灰を作り灰の融点を下げ金属表面に融着するなど問題となる成分の1種で

ある。

このような成分のゴミを燃焼させる場合、燃焼ガスの面から木材、繊維、紙などによるセルロース系、ゴム系、プラスチック系の3種に分類され燃焼により炭酸ガス、水蒸気、塩化水素、亜硫酸ガスなどのガスを発生する。表1に燃焼廃ガス中の全硫黄酸化物、塩化水素の計測結果を示す。

焼却炉での燃焼は、重油専焼炉などと異なり、燃焼室の温度を約750~950℃の範囲に保ち、焼却を持続させる。

これは下限の750℃はゴミの臭気要素を熱分解するための無臭化温度、上限の950℃は燃焼の際発生する飛灰の熔融を避け、レンガ壁の損耗防止の点から決定されている。

燃焼機構は一般に乾燥、主燃焼、後燃焼機構より構成されておりゴミを完全に焼却している。デ・ロール型炉では、火格子負荷250~300 kg/m²・hをベースとし、炉内の輻射熱の有効利用、火格子上のゴミを完全にときほぐすような独特の機構により、燃滓中の未燃物割合が常に1%前後の焼却を行なっている。火格子の材質は25Cr-12Niまたは25Cr鋼を採用し耐熱、耐摩耗、耐食の面で良好な結果を得ている。

つぎに750~950℃の燃焼ガスはボイラまたは冷却塔に導かれ冷却が行なわれる。ガス冷却用ボイラは常用圧力16 kg/cm²のものが採用されており、焼却量150~300 t/24hの規模のもので伝熱面積約1000~2000 m²のボイラとなる。

現在および将来焼却装置に要求される技術課題としてつぎの3点が考えられる。

表 1 [単位 ppm]

	全硫黄酸化物			塩 化 水 素		
	最 大	平 均	最 小	最 大	平 均	最 小
試 料 A	234	171	124	228	189	149
B	200	180	136	103	87	62
C	89	53	37	757	476	312

* 昭和48年12月12日 受理

** Hideya Okada 新日本製鉄(株)基礎研究所第三基礎研究室長

(1) ゴミ組成の変化: プラスチック類の混入による発熱量の上昇および塩化ビニールなどによる腐食対策。

(2) 公害規制の強化: 有害ガスの処理, 廃水中の重金属の除去ならびにこれらの処理装置と炉との合理的な装置他。

(3) ゴミの熱エネルギーの積極的利用: エネルギー源の不足からくる余熱の積極的利用。

焼却装置の腐食は, 大きく区分して高温腐食と低温腐食の2つに分類ができる。低温腐食はガスがその露点温度以下になることにより生ずる一般的な腐食現象であり, 高温腐食とは塩化水素, 亜硫酸ガスなど腐食性のガス雰囲気でもしかも燃焼中に生ずる飛灰が金属面に堆積した状態で, 特定の高温域で発生する腐食を総称した焼却炉特有の腐食である。現在焼却炉で発生する腐食損耗はなんらかの形で高温腐食と関係を持っている。

まず燃焼中に生ずる灰が金属面に堆積する対象部は火格子, ボイラ伝熱管, ガス加熱空気予熱器伝熱管, 集塵機などが考えられるが設計的に腐食を避けているのが現状である。堆積する灰の成分に必ず含有される塩素は, 塩化物系飛灰生成の因となり, 融点の低いこれら塩は伝熱管などに融着し, ガス通路をふさぐなど腐食の面以外にも伝熱効果を低下させる欠点がある。

ボイラ伝熱管の管壁温度は約 250°C と考えられる。空気予熱器の場合温度が一定でなく $250^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で運転される。火格子の表面温度はデ・ロール式炉において計測した結果は $200^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ で炉内温度の変化の影響は現れない。

高温腐食現象はつぎのような特徴を持つことが報告されている。①この腐食は約 45°C 以上の温度域で著しく増大する, したがって局部的にこの温度以上になることが実際炉では問題になる。②この場合低融点の塩化物および硫化物を含む灰分の付着が著しく腐食を促進する。

2. ゴミ焼却装置のボイラ管の腐食特性 (酒井潤一)

実炉でのブローグ試験は炉の操作条件などによって影響をうけるので, 実験室的に制御した環境下での腐食挙動を検討した。試験片の寸法は $7\times 3\times 30\text{ mm}$ で, これを石英ボートに入れ, 管状炉に挿入した。雰囲気は苛酷な燃焼ガス組成を想定し, 主に空気 10 l/hr , HCl 2000 ppm , SO_2 250 ppm , H_2O 30% で構成し, さらに実炉で採取したデポジットで試験片をおおようにした。供試材料は, SS-41, 各種 Cr-Mo 鋼などであり, いずれも市販の規格材を用いた。

図1に腐食度と Cr 含有量の関係を示した。一般的な傾向としては低合金鋼程度の Cr 含有量は耐食性をそこねる。これは環境因子とくに Cr との反応性の高い物質の存在, あるいは一般に Cr 鋼の耐食性を保障する表面

図1 腐食度及ばす Cr の効果

図2 腐食度及ばす環境因子の効果 (SS-41, 24 hr, 500°C)

皮膜を破壊する物質の存在によるものと考えられる。

その他の材料としては, 比較的低温領域では Ti, Al が良い耐食性を示した。200時間の試験において $200^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度領域にわたってすぐれた耐食性を示したものは Al メッキを施したものであった。

焼却炉における鋼材の腐食に関する因子のうち HCl, SO_2 , デポジットについてその影響を検討した。図2は SS-41 について 500°C で環境因子の影響をみたものである。試験片を実炉で採取したデポジットに埋め込み, 空気のみを流すとその腐食量は約3倍に増大し, デポジットにはかなりの腐食性があることが判明した。更に HCl, SO_2 , H_2O を流すと腐食量はさらに2倍に増大する。デポジット自身かなり腐食性があるが, HCl, SO_2

図3 実験室試験におけるCrの効果 (500°C, 100 hr)

図4 反応速度則の検討

などが共存すると更に一層きびしい腐食環境を呈する。HCl, SO₂は微量存在することにより十分効果があり、各々の濃度を5~8倍に高めても腐食の程度は変化しない。しかしながらデポジット、H₂O, HCl, SO₂の全てが存在しても空気が存在しなければ腐食は全く問題とならない。

このことは腐食過程において酸化反応が重要な位置を占めていることを示している。

実験室試験でCrの効果を検討した結果を図3に示す。プローブ試験とはほぼ同じような結果を得ている。

HCl, SO₂, H₂Oおよびデポジットを含む環境での腐食はほぼ対数的に温度に依存し、300°C程度での腐食度はほとんど問題とならない。腐食度におよぼす時間の効果を検討したが、速度則は2乗則であり、反応の律速過程は拡散支配であることがわかった(図4)。

なお、スケール、デポジットの組成をX線回折で検討したところ、主成分はCa, Al, Siであり、スケールの主成分はFe, K, Clなどであった。更にEPMAにより各元素の分布を調べたところ、スケール中にデポジット中より多くのPbが存在しており、スケール/デポジット界面付近に顕著に濃縮していることがわかった。これは腐食反応にPbが関与していることを示すものである。

ゴミ焼却炉ボイラ鋼管の腐食特性を実炉プローブ試

図5 耐食性に及ぼすCrの効果

験、実験室試験、更にスケール、デポジットの解析により検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

① 平均温度が350~400°Cをこえると腐食量は急激に増加する。② 200時間までのプローブ試験では200~500°Cの温度領域にわたってAlメッキ材の耐食性が優れていることがわかった。③ 10%未満のCrを添加すると耐食性はむしろ低下する。④ 腐食の律速過程は拡散である。⑤ 燃焼ガスからプローブに付着するデポジットはかなりの腐食性があり、HCl, SO₂などが共存すると相乗効果的に作用し一層きびしい腐食性を示す。⑥ HCl, SO₂などは微量で効果的に作用する。⑦ スケール/デポジット界面付近にはPbの顕著な濃縮が認められた。

3. ゴミ焼却装置の集塵機部材の腐食 (乙黒靖男)

Elshuntらは塵芥焼却炉の電気集塵板の腐食を調査し、表面堆積物中にZn, Clが大量に含まれていることを見出し、示差熱分析を行なって堆積物の一部が270~280°C付近で溶融することを認めている。堆積物中のZn, Cl濃度が高い程腐食が激しく、しかもZnCl₂を塗布した場合の腐食量は非常に大きい。ZnCl₂は融点が高い(283°C)ことも考慮に入ると、集塵板の腐食にはZnCl₂の溶融によって促進された高温腐食が大きな部分を占めていることがわかる。

図5に示す合成灰中で高温腐食試験を行なった結果、図中にあるように加熱温度が高くなるにつれ、腐食量が増大すること、Crの添加が耐食性を著しく向上させることがわかった。この合成灰による結果は実際の堆積物を塗布した場合と傾向が同一であり、実験条件としては極めて好適である。

更に塩化物による高温腐食を詳しく検討する目的で単純組成の合成灰を塗布して実験を行なった結果、腐食性はZnCl₂が最も強く、次にNaCl, Na₂SO₄の順であるがZnCl₂の強さが圧倒的であった。したがってこの種の腐食を軽減するには(1)温度を下げる(2)撒水冷却する

(3) Cr 鋼, ステンレス鋼を用いる, などが効果があると考えられる。

露点腐食としては, 重油専焼ボイラによる硫黄露点腐食が知られているが, 塵芥焼却炉においてはプラスチック混入による HCl ガスの発生が多量で塩酸露点腐食の比重が高い。煙突頭頂部ノズルにはこのため耐酸ステンレス SUS-316 が使用されている。また煙道の一部で温度の下がりすぎによる貫通事故例も知られており, 煙道やケーシング材として耐塩酸鋼の使用が推奨される。この場合, 硫酸露点腐食と異なり凝結する塩酸濃度は凝結温度によって一義的にきまらず燃焼ガス中の HCl ガス濃度に依存する。HCl 濃度は表 2 に見られるように一定ではないので各温度において各種濃度の塩酸浸漬試験により耐塩酸性を検討する必要がある。

4. ゴミ焼却装置の動向と将来 (志垣政信)

ヨーロッパおよびわが国における都市系ゴミ処理の動向について展望した。

廃棄物は都市系ゴミと産業系廃棄物に大別できるが, 都市系ゴミ焼却に関してヨーロッパ大陸および日本において高度に発達している。その代表的な焼却炉は技術水準および実績からみて, マルチン式, デュッセルドルフ式, フォンロール式, フェルトン式, およびタクマ式の各焼却炉に絞られてきているように思われる。

これらの焼却炉は何れもそれぞれの特徴を生かしたいわゆる, ストーカ式焼却炉である。

今日われわれはこのストーカ式焼却炉の全盛時代を迎えている。今後, わが国では公害問題が一層きびしくなり焼却プラントはつぎの方向に進むものと思われる。

(a) ゴミの中のプラスチック特に塩化ビニールの増加による腐食問題と大気汚染の解決。

(b) 排ガス中の煤塵量の一層の低下と HCl, SO₂, NO_x など有害ガスの除去。

(c) 塵芥濺汚水, 汚灰水, 洗煙汚水の密閉循環サイクルと余熱利用による処理を行ない汚水をプラント外へ出さない。

(d) PCB の分解と灰からの重金属溶出の防止

(e) 発電, 地域暖房など余熱を徹底的に利用し, 地域社会に還元する。

(f) 灰および不燃物の有効利用と資源化。

(g) コンピューターなどの利用による焼却プラントの自動化と省力化。

(h) 大型車によるコンテナ輸送, 真空あるいは空気輸送, 水上輸送などによるゴミ運搬方法の再検討。

産業系廃棄物処理の動向としては, 都市ゴミ処理技術に比べて遅れている。したがって研究の先行している都市系ゴミの処理システムや機器を積極的に利用し, 早く近代化的プラントを完成する必要がある。

特に多種類の単体のゴミが多量に出るのが特徴でそれ

表 2 塵芥焼却炉燃焼排ガスの分析例 [単位: mg/m³]

測定例	1	2	3	4	5	6
成分						
亜硫酸ガス	25.5	4.7	21.9	43.5	27.2	6.9
硫酸ミスト	55.0	15.6	22.8	36.1	22.6	15.7
塩酸ミスト	188.7	165.9	343.7	735.6	947.1	264.4
有機酸蒸気	117.9	11.5	250.1	115.0	313.4	51.8
亜硝酸ガス	0.43	1.32	0.82	0.33	0.33	1.65
硝酸ガス	22.15	7.75	5.54	5.54	2.79	22.15
アンモニアガス	54.5	12.1	36.3	42.4	15.1	22.5

ぞれの廃棄物の特性と炉の特性をマッチさせ, 有機的に集合させ, 処理センター方式とすることが必要である。

一例としてこの方式を取り完成した, 日産自動車追浜工場の処理センターではつぎのような点に特徴を持ち今後のモデルケースとして良い参考となるであろう。

(a) センター方式の採用。(b) ビットアンドクレーン方式の導入。(c) クレーンの無人運転。(d) コンピュータ利用による燃焼制御とデータ整理。(e) 余熱の徹底的利用。(f) ベンチュリースクラバによる煤じんと有毒ガス除去。(g) 汚水処理方式の完備。

なお, アメリカでは未だ 90% のゴミが埋立にたっており, ヨーロッパおよび日本に比し遅れている。しかし最近, 米国環境保護庁 (EPA) の方針に従い, ゴミの資源化を旗印に新しい研究が行なわれている。その方向として, (a) トータルインシネレーション法: ゴミを熔融燃焼させ, 灰を固い豆粒状にし 100% 利用する方式。(b) パイロリシス法: ゴミを熱分解により, 油, ガス, チャーとして取り出し有効利用を行なう。

今後の問題として焼却灰の有効利用, 熱分解によるゴミの資源化が考えられる。またこのような新しい方式による従来とは違った腐食問題の発生が予想される。

以上の講演話題提供の後, 質疑に移り数多くの問題, 質問が出された。質疑を以下にまとめる

質問—1. 焼却炉, 火格子の材質にステンレスが用いられているが, 最近更に Cr 量の高い (例えば 35 Cr) ステンレス鋼の使用例を聞くが, この必要性和考え方は。

答 現状では 25 Cr 系ステンレス鋼の使用で問題ない。

2. 焼却炉内各部分の金属表面の温度測定は可能か

答 現在熱電対で測定しているが, 真の表面温度とはいえない。

3. 水噴射によるガス冷却部, ノズル, 壁レンガなどの材質と腐食対策について

答 レンガについてはカーボンランダム系を使用し, 金属材料については講演内容のとおりである。

4. 焼却温度の上限を 950°C としているが, 熔融の前段階の湿潤状態を避けないと, 灰の付着, クリンカーなどの問題が生ずる。従って上限温度をより抑える必要があるのではないか。

答 お説のとおりであるが, それ程シビアな問題ではない。

5. スケール/デポジット界面に濃縮される Pb は材料からくるのか焼却物からくるのか。

答 プラスティックの安定剤からくると考えられる。

6. スケール、デポジットの付着による伝熱低下はどの程度か、また設計時に低下率をどの程度に見込むべきか。

答 正確にお答えできないが、それ程影響なしと考えている。

7. ゴミおよび汚泥中に含まれる NaCl 、 FeCl_3 などから HCl への発生機構について。

答 これについては明確ではない。

9. 焼却装置に集塵装置を設置する場合材料選択はどうか、運転休止期間の問題はどう取り扱うのか。また HCl 、 SO_2 雰囲気での適当な材料は何を選ぶべきか。

答 露点を防ぐような運転形式をとること、例えば保温を続ける。材料としては耐酸性の材料を選ぶことである。

[Session 1]

凝 集 沈 殿*

—10月9日(火) 9:30~13:00—

野 田 道 宏**

吉 野 善 弥***

チェアマン 野田道宏(佐賀大学教養部教授)

スピーカー

(1) 凝集沈降と凝集沈殿装置: 吉野善弥(東京理科大学工学部教授)

(2) 凝集剤の種類と特性: 藤村欣二(代理) 土肥幸雄((株)協立有機工業研究所)

パネラー

(イ) 運転操作と問題点: 角田省吾(荏原インフィルコ(株)中央研究所主任研究員)

(ロ) 適用と問題点: 園 欣弥(神鋼ファウダー(株)技術開発部長)

(ハ) 浮水場における維持管理と問題点(川崎市水道局水質管理所水質課長)

1. このセッションの主旨

凝集沈殿は懸濁液の清澄・濃縮の主要な技術であり、水生産・各種産業の生産工程・廃水処理における固液分離に広く利用されており、とくに凝集沈殿技術の最近の進歩は公害対策としての廃水処理の合理化に大きく寄与している。

効果的な凝集沈殿を行なうには凝集剤と凝集沈殿装置の選択および維持・管理が必要である。凝集沈殿の技術開発をすすめるには凝集剤と凝集沈殿装置の開発が重要であり、それらの対象懸濁液への応用技術が伴ってはじめて可能である。

最近の凝集剤製造技術の進歩は著しい。とくに高分子凝集剤の性能は日進月歩で、それに応じて固液分離技術

はかなり変わってきている。凝集沈殿装置は従来の標準的な装置のほかに新しい凝集装置・凝集沈殿装置も開発されている。

利用分野をみると、ほとんどの水生産・水使用産業において採用されており、それらの業種・工程に応じて水質はまちまちであることから応用技術は多岐にわたり、最近の技術開発により現場での操業成績は過去2、3年の間に大きく変わったものが多い。

凝集沈殿に関する、これらの最近の進展および今後の問題と対策について、薬剤、装置、維持・管理、応用などの面からのアプローチを試みた。

なお、このセッションは内容が多岐にわたるので正確を期すため、内容を「凝集剤と凝集」および「凝集と凝集沈殿」に分け、前者を野田道宏が、後者を吉野善弥が各分担し両者の共著とした。

2. 凝集剤と凝集

凝集剤の種類と特性に関する土肥氏の講演を中心に他のスピーカーおよび各パネリストから見解がのべられた。

各講演および質問・討議内容は(1)凝集剤の種類・特性と選択および凝集条件、(2)凝集機構、(3)凝集剤の影響と凝集分離の特性などに大別できるので、上記のように分類してのべる。

(1) 凝集剤の種類・特性と選択および凝集条件

凝集剤の種類は無機凝集剤と有機凝集剤に大別され、無機凝集剤として硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム(PAC)、硫酸第二鉄、その他の各種の塩類、ケイ

* 昭和49年2月1日 受理

** Michihiro Noda(正会員) 佐賀大学教養部

*** Zenya Yoshino(正会員) 東京理科大学工学部