4 ごみ焼却炉用ボイラチューブ*

石 塚 哲 夫**

Boiler Tubes for Waste incinerators*

by Ishitsuka Tetsuo**

キーワード：ごみ焼却，ごみ発電，ボイラ，鋼管，溶融塩腐食，発電，塩化物，硫酸塩，塩化水素，高温腐食

1. は じ め に

近年，ごみ処理の増加，ごみ質の高カロリー化にともない，ごみをエネルギー資源の一つとして見直す動きが加速している。従来から，自治体のごみ焼却炉にボイラを設置し，焼却熱を回収して周辺施設で温水や蒸気として利用している例は多い。さらに一步進んで，蒸気タービンを設置し自家発電まで行っているごみ焼却場は平成4年度現在で116箇所あり，今後さらに増加する傾向にある。国内のごみ発電で採用される蒸気条件は従来 $300^{\circ}\text{C} \times 2.9\text{ MPa}$ 以下と，事業用ボイラで採用されている蒸気条件に比べて低温低圧であり，発電効率は10～15%と低い。これは，ごみ焼却炉内の腐食環境が非常に厳しく，蒸気温度が 300°C を越えると伝熱管の腐食問題が顕著となるためである。しかし，ごみをエネルギー資源として有効に活用するためには蒸気条件を今まで以上に高温高圧化し，発電効率を高効率化することが不可欠であり，最近，国内でも蒸気温度 350°C を越えるごみ焼却プラントが建設されはじめて^{1,2)}。

高効率ごみ発電を実現させるためには，ボイラ設計上の工夫により腐食環境をよりマイルドにすることに加え，環境に応じた適切な腐食材料の選定が重要である。本稿では，ごみ焼却炉における腐食環境の特徴とその対策について述べ，現在までに使用されてきた，あるいは今後の使用される可能性がある高効率ごみ発電用ボイラチューブを紹介する。

2. ごみ焼却炉の腐食環境とその対策

ごみ焼却炉の腐食環境については占部³⁾により詳しく報告されている。ごみ焼却炉の環境は，ごみ質，炉種，設置場所，操業条件などの違いによって大きく異なり，一概に述べることはできないが，化石燃料の場合と大きく異なる点は，ごみに含まれる塩化ビニール樹脂や食品

などに含まれる塩類を発生源として，雰囲気ガスや伝熱管に付着する燃焼灰にCl分が比較的高濃度で含まれることである。Clは，雰囲気ガス中ではHClガスとして1000 ppm前後存在し，Cl₂としてはほとんど存在しない。これは雰囲気ガス中にH₂Oが20%前後と高濃度で含まれるためである。また，付着灰中では主にアルカリ金属塩化物として存在する。逆にSO_xは100 ppm以下と低めであることが多いが，付着灰中には必ず硫酸塩も多少なりとも含まれる。ごみの中のプラスチックやタイヤなどに含まれる，PbやZnなどの重金属が付着灰中に存在するのもごみ焼却環境の大きな特徴である⁴⁾。表1に流動床式ごみ焼却炉から採取した付着灰の分析結果の一例を示す。

付着灰に含まれる塩化物や硫酸塩は低融点の共晶化合物を形成し，温度が融点以上に達すると，いわゆる溶融塩腐食により伝熱管の腐食を極めて加速する。実際に実炉から採取した灰を示差熱分析計で調べると，灰成分の一部が溶解していることを示唆するピークが 400°C 前後からいくつか観察される。図1に融点の異なる2種類の模擬灰を用いて得られた，腐食におよぼす温度の影響の実験室試験結果を示す。いずれの模擬塩でも加速腐食が生じるのは灰の融点以上の温度であり，融点以下では腐食は軽微であることがわかる。このように，ごみ焼却炉における伝熱管の腐食には，溶融塩腐食による寄与が極めて大きいことは間違いないと考えられる。付着灰中に含まれるPb，Zn等の重金属塩化物は，溶融塩の融点を下げる作用があるため，加速腐食の発生開始温度を低下させる⁴⁾。

一言で溶融塩腐食と言っても，硫酸塩と塩化物では材料に添加される元素の耐食性に対する効果は異なる。溶融硫酸塩腐食は石炭焚ボイラやガスタービンでしばしば経験され，数多くの研究成果が報告されているが，一般的には高Cr鋼の耐食性が高いが，Niは有効でなく，Mo添加は有害とされる⁵⁾。また，SiはCr₂₃C₆の粒界への析出を助長する元素であり，耐食性に対して寄与が大きい有効Cr量を減少させ，粒界腐食を促進させるため，有害と

*原稿受付 平成8年11月31日

** 新日本製鉄(株) Nippon Steel Corp.

表1 付着灰の分析結果の一例（蛍光 X 線分析, X 線回折）（単位: mass%）

No.	燃料	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn	Ti	Cu	Mo	Pb
1	都市ごみ	6.4	1.1	11	6.1	1.3	5.6	14	5.4	8.7	8.7	18	9.7	.48	.94	.40	0.7	.08
2		4.0	1.7	17	6.3	.93	12	5.0	1.7	6.4	8.4	30	3.5	.46	.49	1.5	.17	.11
3		13	1.5	5.7	5.1	1.0	1.0	29	6.2	16	4.8	2.8	7.5	0.4	1.4	1.9	0.3	0.2
4	プラスチック	.94	.64	4.0	7.4	1.1	6.7	16	1.5	11	.07	20	.08	4.1	11	1.8	---	11.
5	タイヤ	9.4	.59	.82	2.7	.19	26	.03	6.0	2.6	11	21	1.6	17	.08	.07	.06	.04

No.		主成分	副成分	微量成分
1	都市ごみ	NaCl	KCl, α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ (FeCr ₂ O ₄ , FeCoCrO ₄)	CaSO ₄ , SiO ₂ , CaCO ₃ , FeS ₂ , NiO, Al ₂ O ₃ , ZnCO ₃ , FeCr, K ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃
2		α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaCO ₃ , Fe ₃ O ₄ (FeCr ₂ O ₄)	CaSO ₄ , FeS ₂ , Al ₂ O ₃ , KCl, FeCr, α -FeNaCl
3		NaCl, KCl	CaSO ₄ , Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	NiFe ₂ O ₄ , (Fe, Cr) ₂ O ₃ , NiO, SiO ₂ , Al ₂ SiO ₅
4	プラスチック	KPb ₂ Cl ₅	TiO ₂ , α -Fe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ , CaSO ₄	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
5	タイヤ	ZnO	Na ₂ SO ₄ , KNaSO ₄ , CaSO ₄ , ZnCO ₃ , NiCr ₂ O ₄ , KFeS ₂ , SiO ₂	α -ZnS, CaCO ₃ , α -Fe ₂ O ₃

図1 溶融塩腐食におよぼす温度の影響
(雰囲気 HCl: 500 ppm)

なる場合がある⁶⁾。一方、塩化物が主となる環境で各種材料を腐食試験した結果では Ni, Mo を多く含む合金ほど高耐食性を示し (図2), Cr の効果は顕著には現れていない (図3)。また, 図2 で Ni, Cr 量が同等で, Si 量が異なる MN 25 R, YUS 170, YUS 701 を比較すると Si 量が高いほど腐食量は小さい。

このように、硫酸塩環境と塩化物環境で異なる傾向が現れるのは、溶融塩腐食が fluxing 説⁷⁾に従うとするならば、硫酸塩環境は雰囲気ガス中の SO_3 で浴の塩基度が規定され⁷⁾、比較的酸性の環境であるのに対して、塩化物環境は $\text{pH}^2\text{Cl}/\text{pH}_2\text{O}$ で浴の塩基度が規定されるので⁸⁾、雰囲気ガス中の水蒸気の影響を強く受けて、硫酸塩環境と比べて塩基性の環境になる傾向にあるため、それぞれの浴で保護性を示す酸化皮膜の種類が異なることから説明できる可能性がある⁹⁾。

実際の灰が、塩化物が主なのか硫酸塩が主なのかは焼却炉毎に異なるため一概には言えない¹⁰⁾。一般的に塩化物の融点は硫酸塩と比較して低い傾向にあることから、メタル温度 500°C を境に低温側が塩化物主体、高温側が硫酸塩主体と分ける考え方もある。しかし、表1の No. 3 の灰は実炉に挿入した管の、メタル温度が 600°C に達し

図2 腐食におよぼす Ni の影響 (塩化物主体)

図3 腐食におよぼす Cr の影響 (塩化物主体)

た場所から採取したものであるが、明らかに塩化物が主体である。従って、この考え方が本当に実使用環境で正しいかには注意が必要である。

雰囲気ガスの SO_x 濃度を意図的に増加させることにより、付着灰環境を硫酸塩に固定することができる¹¹⁾。図

4に示すように、塩化物環境では Alloy 625 のような Ni 基合金が有利であるが、雰囲気ガスに HCl と同程度の SO₂ を加えることにより SUS 310 S のような Fe 基のステンレス鋼が有利となる。硫酸塩環境は塩化物環境と比較して一般に付着灰の融点が高いので加速腐食開始温度が高く、また、高 Cr のステンレス鋼で腐食に対応できるために取り扱いが容易である。しかし、この方法では熱回収後の廃ガス処理を別途考慮する必要がある。

メタル温度が同じでも、雰囲気ガス温度の違いによって腐食量に大きな差が生じる。図5に示す Krause¹¹⁾ の Type 310 鋼に対する結果では、ガス温度 760°C 以上で腐食が顕著になっている。従って、腐食対策には適切な材料の選定のみならず、伝熱管の設置場所を考慮するなど設計上の工夫も必要である。

3. ごみ発電用ボイラチューブ

ごみ焼却ボイラに使用実績がある、または今後使用される可能性があるボイラチューブを、過熱器管材料を中心に紹介する(表2)。

国内のごみ焼却ボイラは一般的に腐食を回避した蒸気条件で操業されているため、使用されている材料は STB 340, STB 410 といった炭素鋼鋼管である。欧米では蒸気

図4 腐食におよぼす雰囲気 SO₂ ガスの影響

温度 400~500°C クラスのごみ焼却ボイラが稼働しているが、過熱器管を消耗品と考え、短期間で補修・交換をしているため、炭素鋼や Mo 鋼, CrMo 鋼が使用されている。また米国では Alloy 825 の使用例が多数ある¹²⁾。

国内でもここ1年以内に 300°C を越える蒸気温度で操業しているごみ焼却場が何件か建設されている。平成7年に竣工した埼玉東部清掃工場の蒸気条件は 380°C×3.6 MPa であり、一次過熱器管に STB 410, 二次過熱器管に火 SUS 309 J 2 TB, 三次過熱器管に火 SUS 310 J 1 TB が採用された¹⁾。また、蒸気条件 400°C×3.9 MPa のごみ

図5 腐食におよぼす雰囲気ガス温度の影響

表2 ごみ焼却ボイラで使用中または使用される可能性のあるボイラチューブ材料

材料名	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	N	その他	備考
309系										
SUS309STB	<0.06	<1.0	<2.0	12~15	22~24	-	-	-		
YUS170	<0.06	<1.5	<2.0	12~16	23~26	0.5~1.2	-	0.25~0.4		火SUS309J1TB
HR2M	<0.04	<1.0	2.5~3.5	12.5~15.5	21~23	1~2	-	0.1~0.25		火SUS309J2TB
MN25R	<0.025	<0.7	<2.0	13~16	23~26	0.5~1.2	-	0.25~0.40		火SUS309J3LTB
310系										
SUS310STB	<0.08	<1.5	<2.0	19~22	24~26	-	-	-		
HR3C	<0.1	<1.5	<2.0	17~23	23~27	-	0.2~0.6	0.15~0.35		火SUS310J1TB
NF709	<0.1	<1.0	<1.5	22~28	19~23	1~2	0.1~0.4	0.1~0.25	Ti, B	火力基準申請中
SUSXM15J1TB	<0.08	3~5	<2	11.5~15	15~20	-	-	-		
高Si系										
東京都清掃局材		3.2	0.6	23	25	1.2	-	0.1		
YUS701	<0.15	1~3.5	<2.0	12~15	23~26	0.5~1.2	-	0.1~0.35		
高Ni系										
NF707	<0.1	<1.5	<1.5	32~37	23~27	1~2	0.1~0.4	0.05~0.35	Ti, B	
AC66	0.08	<0.3	<1.0	31~33	26~28	-	1	-	Ce	
Alloy825	<0.05	<0.05	<1	38~46	19.5~23.5	2.5~3.5	-	-	Cu, Ti	
HR30M	0.016	0.51	0.53	30.4	28.1	1.0	-	0.15		
HR11N	<0.03	<0.06	<2	38~42	27~30	0.5~1.5	-	0.1~0.2		
HastelloyC22	<0.015	<0.08	<0.5	bal	20~22.5	12.5~14.5	-	-	W, V, Co, Fe	
JHN24	0.003	<0.01	0.01	bal	20.2	18.2	0.64	-	Al, Fe	
Alloy625	<0.1	<0.5	<0.5	bal	20~23	8~10	3.15~4.15	-	Ti, Co, Fe	
HR160	<0.05	2.75	0.5	bal	23	<1	<1	-	30Co, Ti, W

図6 塩化物主体な環境における各種材料の耐食性比較

図7 塩化物硫酸塩混合環境における各種材料の耐食性比較

焼却ボイラで、一次過熱器管に STB 410、二次過熱器管に火 SUS 309 TB、三次過熱器管に火 SUS 310 TB が採用された例もある²⁾。これらの例で見られるように、国内では蒸気温度 400°C までのプラントに 310、309 系の材料が選定される傾向にある。

309 系の材料は、国内の使用例では 310 系に次ぐ耐食材という位置づけで、最高加熱温度より低い温度域で使用されている。しかし高 Cr でかつ 310 系より低 Ni であるため、硫酸塩主体の環境ではむしろ 310 系より優れる場合があると考えられる⁹⁾。特に、YUS 170 (火 SUS 309 J 1 TB)、MN 25 R (火 SUS 309 J 3 LTB) は、309 系の中では Cr 量が比較的高く、NaCl-Na₂SO₄-KCl-K₂SO₄ を塗布した実験室試験では他の高 Cr 高 Ni 合金を上回る耐食性を示した (図 6)。

310 系の材料は高 Ni であるため、塩化物主体の環境では 309 系の材料よりも有利である。特に NF 709 は 310 系の中では、塩化物環境に有利な Ni、Mo の含有量が高く、塩化物主体の環境での実験室試験では SUS 310 S と比較して耐粒界腐食性の面で優れていた (図 7)。

高 Si 系の材料では、東京都の焼却炉内でのテストピース試験から選定された 25 Cr-23 Ni-3.2 Si が ある¹³⁾。また、309 系の材料で高 Si の YUS 701 は、図 7 に示した塩化物主体の環境での試験結果では NF 709 と同等の耐食性を示した。

蒸気温度 400°C 以上では、さらに高 Cr 高 Ni の合金が必要であると考えられる。NF 709 をさらに高 Cr 高 Ni 化した NF 709 は図 6、7 のいずれの結果でも良好な耐食性を示した。また、現在 NEDO で進められている、蒸気条件 500°C×9.8 MPa のプラント開発を目標としたプロジェクトでは、HR 30 M、HR 11 N、Hastelloy C-22、JHN 24 といった高合金の新材料がテストされる予定である¹⁴⁾。また、欧米では、AC 66、HR 160 といった材料も試験されている¹⁵⁾。これらの高合金材料は一般に高価であるため、各種の実炉試験でコストに見合う耐食性が本当に得られるかどうかは今後注目されるところである。

その他、表面改質 (二重管、溶射、肉盛) などの適用も試みられているが、紙面の都合上省略する。

4. ま と め

ごみ焼却環境の特徴と適用材料について、筆者による実験結果を中心に紹介した。ごみ焼却環境における腐食機構については未だ統一した見解が得られているとは言えないが、一つの考え方として、何らかの参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 深堀, 他: 高温・高圧高効率ごみ発電ボイラの建設, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム'93 講演論文集, (1993), 171-1740.
- 2) 静間, 他: 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 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, (1995), 319-322.
- 3) 占部: 清掃工場における高温腐食環境解析の現状, 材料と環境, 42-6 (1993), 393-400.
- 4) 石塚, 他: ごみ焼却炉シミュレーション環境における高 Cr-Ni 合金の腐食試験結果, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告書, 34-3 (1993) 401-407
- 5) 腐食防食協会編: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善 (1982), 232.
- 6) 荒木, 他: 耐高温腐食性に優れたオーステナイト系ステンレスボイラ鋼管の開発, 製鉄研究, 340 (1991), 28-34
- 7) R. A. Rapp: Chemistry and electrochemistry of Hot Corrosion of Metals, Mater. Sci. eng., 87 (1987), 319-327.
- 8) 高橋: アルカリ塩化物溶融塩溶液系の電気化学平衡図集, 溶融塩および高温化学, 37-3 (1994), 215-308.
- 9) 石塚, 能勢: ごみ焼却溶融塩化物環境における酸化皮膜の溶解挙動, 第 43 回腐食防食討論会講演集, (1996), 196-172.
- 10) 神山, 他: ごみ焼却発電ボイラの高温・高圧化状況, 日立造船技報, 55-2 (1994), 64-72.
- 11) H. H. Krause: Effect of Flue-Gas Temperature and Composition on Corrosion From Refuse Firing, Corrosion '91, (1991), 242.
- 12) (財) エネルギー総合工学研究所: 廃棄物発電に係る技術検討会 1991 年度報告書.
- 13) 占部, 他: 耐高温腐食性清掃工場ボイラ水管材の開発, 都市清掃, 48 (1995), 246-250.
- 14) 川原, 他: 高効率廃棄物発電ボイラ用新合金の実機耐食性評価, 第 43 回腐食防食討論会講演集, (1996), 187-190.
- 15) 川原: 金属学会セミナー「高温材料の開発と適用」テキスト, ごみ焼却プラントにおける高温耐食材料適用・開発の現状, (1996), 123-132.