

流動床炉におけるスーパーヒータ材料の耐食性評価試験

Corrosion Resistance Evaluation Test of Superheater Materials in Fluidized Bed



菅藤亮輔*
Ryosuke Kando



中原慎太郎*
Shintaro Nakahara



谷田克義*
Katsuyoshi Tanida
博士（工学）

廃棄物発電の高効率化を達成するためには廃熱ボイラで発生させる過熱蒸気の高圧化が効果的であるが、スーパーヒータが高温腐食により減肉するという問題がある。このため、国内では安定操業の観点から、過熱蒸気温度は400℃以下での操業が標準となっている。当社では発電効率の向上を目的として、流動床式ガス化溶融炉の廃熱ボイラにおいて400℃を超える過熱蒸気温度を想定した条件下でスーパーヒータ材料の耐食性評価試験を行ってきた。約9カ月の試験期間においては、減肉がほとんど問題とならないという結果が得られた。

A series of corrosion resistance tests of boiler superheater tube materials are conducted by exposing specimen to actual exhaust gas in fluidized-bed gasification and melting furnace for municipal solid waste. The aim of these tests is to evaluate corrosion characteristics of boiler tubes at temperatures over 400℃ steam conditions, under which conditions high efficiency power generation can be realized, while maximum steam conditions used in Japan is limited to 400℃ due to high-temperature corrosion problems. As the result of tests of more than nine month of exposure, corrosion wastage is small and meaningful difference from initial material thickness is not observed.

Key Words :

流 動 床 炉	Fluidized bed
廃 棄 物 発 電	Waste-to-Power Generation
ボ イ ラ	Boiler
ス ー パ ー ヒ ー タ	Superheater
高 温 耐 食 性	High Temperature Corrosion Resistance
減 肉	Wastage

【セールスポイント】

- ・従来よりも発電効率が高い流動床式ガス化溶融炉

まえがき

貴重なエネルギー源である廃棄物の焼却廃熱を有効利用する廃棄物発電への関心が高まっており、更なる発電の高効率化が求められている。当社の主力商品である流動床式ガス化溶融炉を採用した廃棄物発電施設は、図1に示すように溶融炉と一体化した廃熱ボイラが設置されており、廃熱ボイラで発生させ

た過熱蒸気をタービンに供給して発電を行っている。発電効率を上げるためには、廃熱ボイラで発生させる過熱蒸気の高圧化が効果的であるが、廃棄物焼却においては、燃焼排ガス中に含まれる酸性ガスや塩類によるスーパーヒータ（以下、SHと記す）の高温腐食が問題となる。このため、公共施設としての安定操業の観点から過熱蒸気温度300℃以

下での操業が長年続いてきた。その後の技術の進展により蒸気の高圧化が進んできたが、日本国内では400℃×4MPaクラスの蒸気条件が標準となっており¹⁾、当社においても、同様の蒸気条件(400℃×4MPa)を採用した発電施設を複数納入している。このうち、ある施設ではSHの減肉量は4年間で最大0.1mmであり、SHの十分な耐久性が実証されている。このため蒸気条件の更なる高温高圧化が可能であると考えられる。

当社では実機操業中の廃熱ボイラにおいて、400℃を超える過熱蒸気温度を想定した条件下でSH材料の耐食性評価試験を行ってきた。本報では、耐食性試験開始から延べ約9カ月が経過した材料で減肉がほとんどないとみてよいという結果が得られたので報告する。

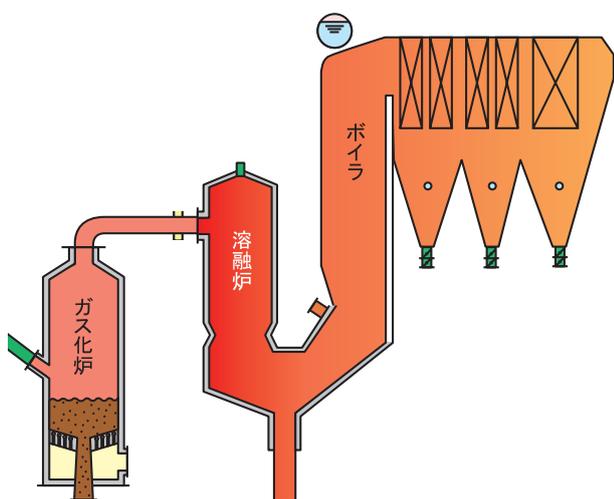


図1 流動床式ガス化溶解炉の概要

1. 試験概要

規模の異なる2カ所の発電付廃棄物処理施設(以下、施設A、施設Bと記す)において耐食性評価試験を実施してきた。表1に施設の概要を示す。両施設とも処理方式は流動床式ガス化溶解炉、ボイラ形式はテールエンド式であるが処理対象物が異なり、施設Aでは汚泥の焼却も行っている。

耐食性評価用プローブ材の材質としては、一般に流通しているステンレス鋼のSUS 310Sと低合金鋼のSTBA 12を選定した。表2にプローブ材の化学組成を示す。

試験装置の概略図を図2に、実際の試験装置と設

表1 施設概要

	施設A	施設B
処理方式	流動床式ガス化溶解炉	
ボイラ形式	テールエンド式	
処理規模	49 t/d・炉	132.5 t/d・炉
処理対象物	・一般廃棄物 ・リサイクル残さ ・汚泥	・一般廃棄物 ・リサイクル残さ

表2 評価材の化学組成 (mass%)^{*}

	SUS 310S	STBA 12
C	0.07 %	0.13 %
Si	0.50 %	0.20 %
Mn	1.58 %	0.48 %
P	0.02 %	0.01 %
S	0.00 %	0.00 %
Ni	19.39 %	—
Cr	24.64 %	—
Mo	—	0.53 %
Fe	balance	balance

^{*}評価材のミリシート値

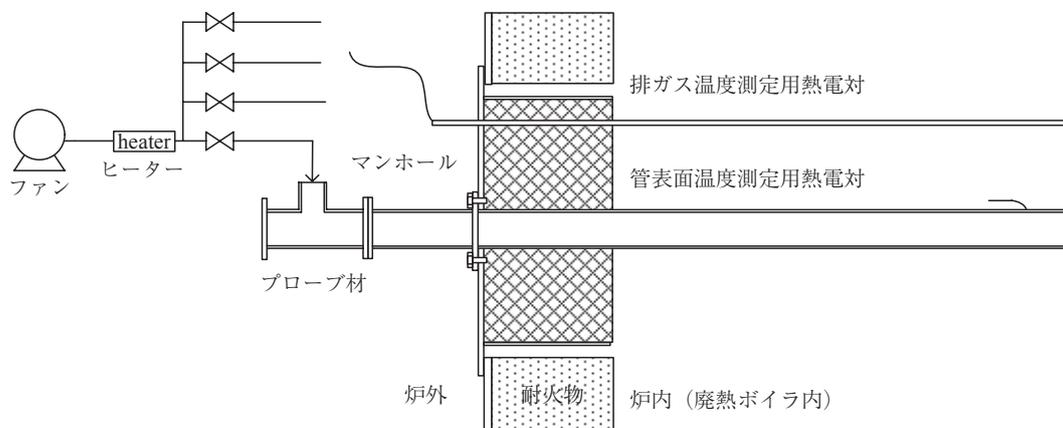


図2 試験装置の概略図

置状況を写真1, 2に示す。管状のプローブ材をボイラ側壁に設けられたマンホールに取付け、廃熱ボイラ内に挿入した。なおプローブ材の先端が廃熱ボイラのほぼ中央部に到達するように長さを調節した。また各プローブ材の管表面温度を計測できるように熱電対を取付けた。

プローブ材の内部に予熱空気を流通させ、その送風量の調整により管表面温度が480℃になるように制御した。また排ガス温度を測定するために、排ガス温度測定用の熱電対を取付けた。

表3に曝露期間と曝露日数を示す。約3カ月毎にプローブ材を取出し、先端から一定の長さを切断した。切断採取したプローブ材の肉厚測定、顕微鏡による断面組織観察ならびにEPMA分析等による解析評価を実施した。また腐食環境および腐食状況を確認するため、プローブ材に固着した灰を採取して組成分析を行うとともに、試験中にプローブ材を挿入しているマンホール部から排ガスを採取し、組成

分析を行った。

2. 試験結果

1) 温度環境

表4に温度環境測定結果を示す。各プローブ材の管表面温度の平均値は目標値である480℃に対して、460℃～480℃であった。またプローブ材を設置した部位の排ガス温度は520～540℃程度であった。

2) 外観観察

廃熱ボイラから取出したプローブ材の断面模式図を図3に示す。プローブ材の上部には堆積した灰(以下、堆積灰と記す)があり、手で容易に払い落とせる粘着性のほとんどない灰であった。堆積灰の下にはプローブ材に固着した灰(以下、固着灰と記す)が観察され、また固着灰の下層には黒色系スケールの存在が確認された。

3) 減肉量測定

曝露開始から約3カ月毎にプローブ材の先端を切断して肉厚を測定し、減肉量を測定した。切断した



写真1 試験装置外観写真



写真2 試験装置設置状況写真

表3 曝露期間と曝露日数

曝露期間	施設 A			施設 B		
	2013年10月～ 2014年1月	2014年2月～ 5月	2014年6月～ 9月	2013年11月～ 2014年2月	2014年3月～ 5月	2014年6月～ 10月
曝露日数	87日間	95日間	80日間	99日間	73日間	98日間
合計日数	262日間			270日間		

表4 温度環境測定結果

プローブ材 表面平均温度(℃)	SUS 310S STBA 12	施設 A			施設 B		
		1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
排ガス平均温度(℃)		520	540	543	522	531	531

プローブ材の外観性状を写真3に示す。表面が乳白色に見えるのはプローブ表面に付着している固着灰である。

肉厚は各プローブ材に対して周方向45°毎に8カ所測定した。新品のプローブ材の肉厚平均値から曝露後の肉厚を引いた値を減肉量とした。各プローブ材の減肉量と延べ曝露期間の関係を図4に示す。なお図4は、周方向8カ所の減肉量の平均値をプロットで示し、それら8カ所の減肉量のばらつきをエラーバーで示している。延べ9カ月、270日間の曝露

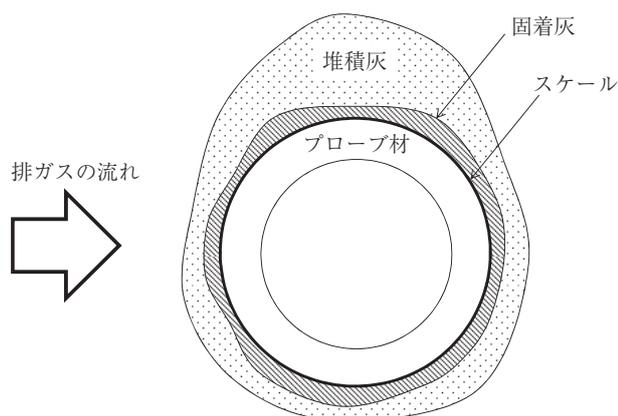


図3 プローブ材の断面模式図



写真3 切断採取したプローブ材の外観性状

期間では、減肉はほとんどないと見てよい結果であり、また現時点では SUS 310S と STBA 12の間に減肉量の有意差は認められない。

4) 耐食性

耐食性を確認するために以下の分析を行った。

(1) 排ガスの組成分析

耐食性を確認するために以下の分析を行った。プローブ材の曝露環境を調査するため、ボイラ内のプローブ材設置部位近傍の排ガス組成分析を実施した。排ガス組成分析の結果を表5に示す。なお、ダ

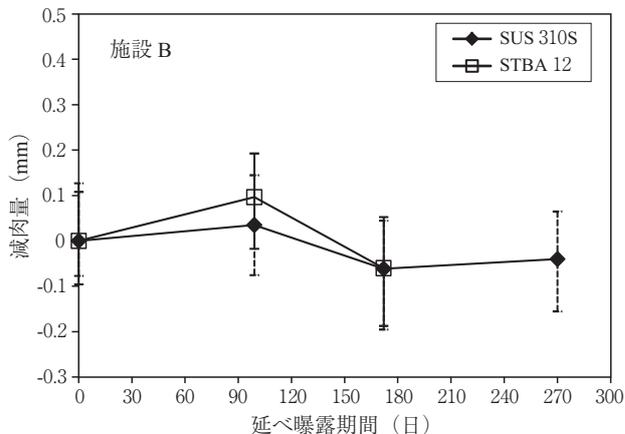
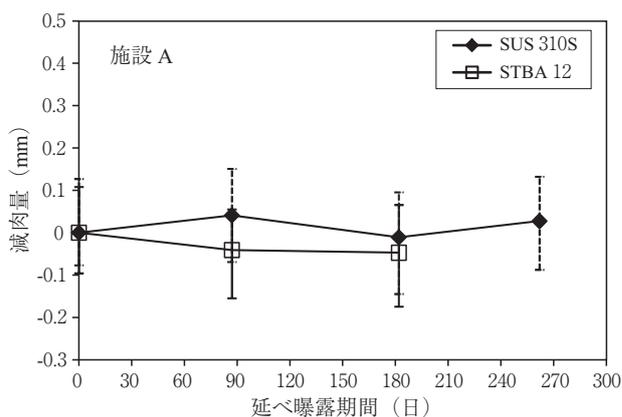


図4 減肉量と延べ曝露期間の関係

表5 排ガス組成分析結果

		施設 A		施設 B		文献値 ²⁾
		2014/8	2014/10	2014/7	2014/11	
HCl 濃度	ppm	329	384	250	346	567~1 400 ppm
SOx 濃度	ppm	<1	4.1	<1	6.6	2~65 ppm
H ₂ O 濃度	%	18.9	17.0	24.4	21.5	16~23 %
O ₂ 濃度	%	8.6	8.8	7.4	8.1	7~11 %
CO ₂ 濃度	%	8.6	10.3	12.2	11.5	10~13 %
N ₂ 濃度	%	81.0	81.0	80.5	80.4	—
ダスト濃度	g/m ³	2.45	—	3.25	—	—

注) 全て酸素濃度換算をしていない値

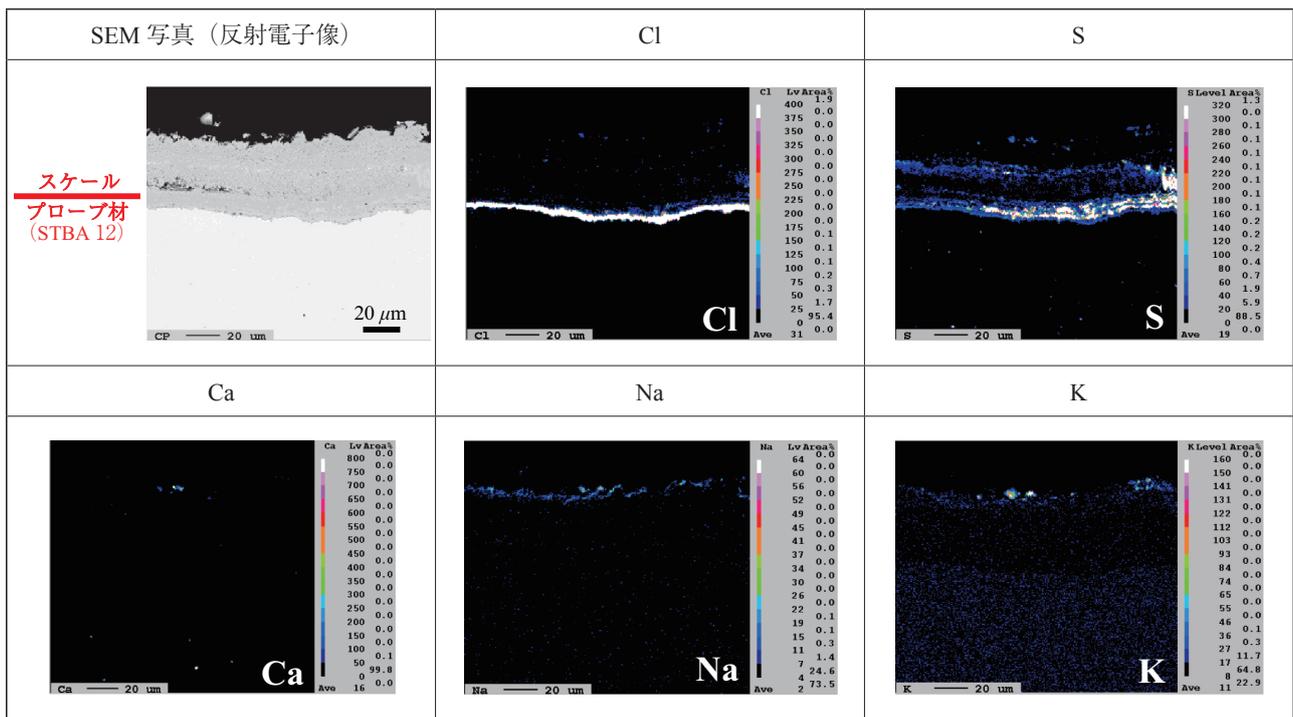
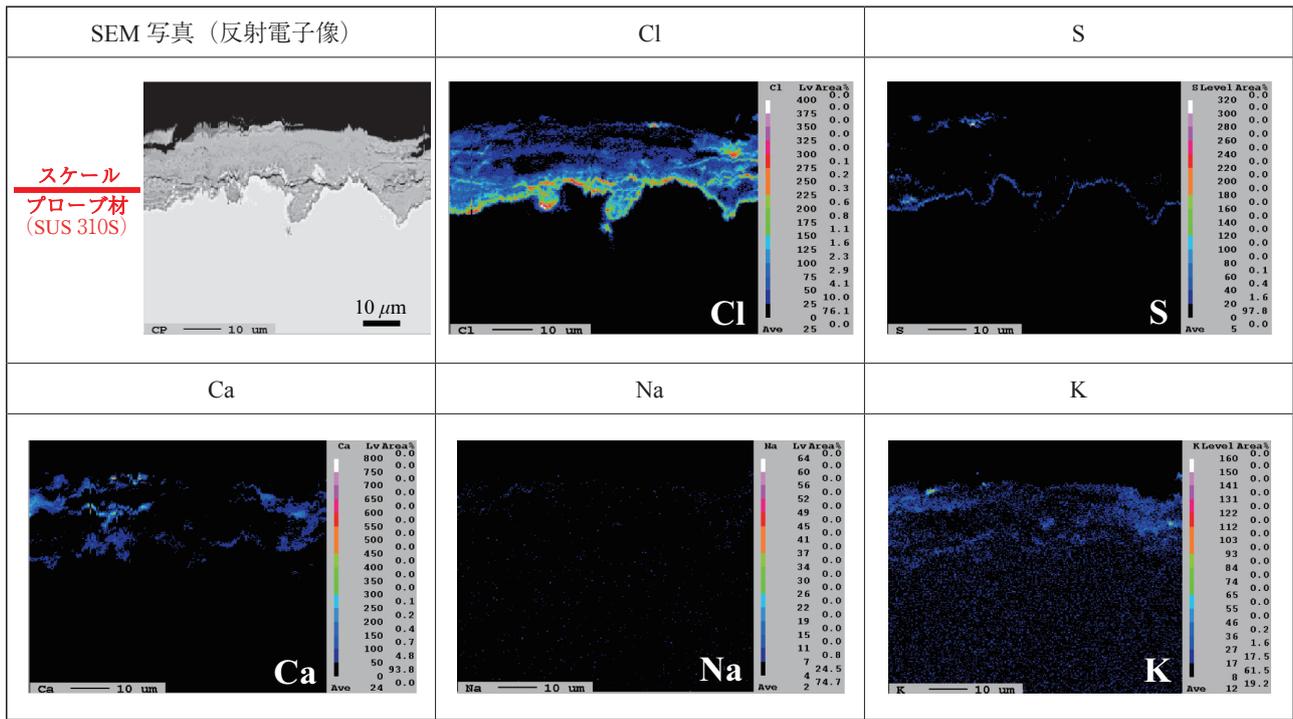


図5 断面 EPMA 分析結果の一例 (上: SUS 310S, 下: STBA 12)

スト濃度はバグフィルタ入口での測定値である。
 両施設とも HCl 濃度は400 ppm 以下, SOx 濃度は10 ppm 以下と比較的低濃度であった。また, 参考として同表中に他方式の焼却炉の排ガス組成の文献値²⁾を示した。施設 A および B の HCl 濃度, SOx 濃度の値は文献値よりも低く, ガスによる腐食の影

響は比較的緩やかであったと考えられる。

(2) 灰の性状分析

灰の性状や特性は材料の腐食に影響を及ぼすと考えられる。特にプローブ材表面に固着していた固着灰が腐食に大きな影響を与えられとされるため, 切断したプローブ材から固着灰を採取して組成分析

表6 固着灰の組成分析, 示差熱分析結果

分析項目		施設 A		施設 B		文献値 ²⁾
		固着灰		固着灰		
		1 回目	2 回目	1 回目	2 回目	
		2014年1月	2014年5月	2014年2月	2014年5月	
Si	wt. %	3.5	1.9	4.9	2.6	—
Ca	wt. %	8.0	5.7	12.9	7.7	—
Mg	wt. %	0.7	0.4	1.0	0.6	—
Al	wt. %	1.8	1.1	2.9	1.6	—
Zn	wt. %	1.5	2.2	1.7	2.1	—
T-Fe	wt. %	5.9	1.2	2.4	2.1	—
Na	wt. %	7.0	7.3	6.7	7.2	—
K	wt. %	7.3	8.7	6.7	6.8	—
Pb	wt. %	3.0	5.8	3.0	6.7	—
Sn	wt. %	0.1	0.1	0.1	0.1	—
S	wt. %	12.4	16.6	10.4	15.0	—
Cl	wt. %	2.3	0.3	3.5	0.4	—
吸熱ピーク 温度	℃	1 000℃以上	1 000℃以上	1 000℃以上	783	425 539

を実施した。固着灰の組成分析結果を表6に示す。同表中に示差熱分析により測定した吸熱ピーク温度も示しており、その結果は1 000℃以上あるいは780℃程度であった。吸熱ピーク温度は固着灰の一部が溶融する温度と考えられるが、今回得られた吸熱ピーク温度はプローブ材の管表面温度よりも十分高いため、灰の溶融はほとんど起こらないと考えられる。また、参考値として同表中に他方式の焼却炉での文献値³⁾を示した。施設A、Bの吸熱ピーク温度は文献に記載されている値より低いことから、施設A、Bの固着灰は比較的溶融しにくいものであったと考えられる。したがって、高温腐食の主要因である溶融塩による腐食性は相当低い環境であったと推測される。

(3) 断面 EPMA 分析

腐食状況をより詳細に確認するため、プローブ材／スケール界面の断面 EPMA 分析を行った。分析位置はプローブ材の排ガス流れの上流側とした。

図5は断面 EPMA 分析結果の一例であり、B施設における曝露期間99日目の結果である。SUS 310SにおいてClがプローブ材／スケール界面に濃化しているものの、アルカリ金属類であるNaやKの存在は明瞭ではない。またSTBA 12においても、Cl、Sがプローブ材／スケール界面に濃化しているものの、SUS 310Sと同様にアルカリ金属類の存在は明瞭ではない。

これらの観察結果から、今回の実機試験条件においては、灰由来のアルカリ金属類は母材界面まで侵入しておらず、溶融塩腐食による影響は軽微であっ

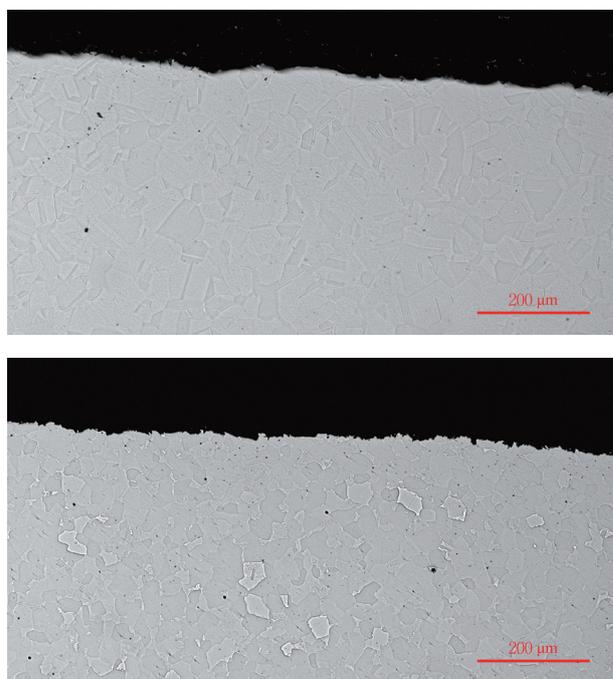


写真4 断面観察結果の一例
(上：SUS 310S, 下：STBA 12)

たと考えられる。またアルカリ成分の存在が明瞭でないことから、プローブ材／スケール界面に存在しているCl、Sは燃焼排ガス由来の成分が濃化したものと考えられる。

(4) 断面組織観察

燃焼排ガス中の酸性ガスがプローブ材／スケール界面に濃化していることから、粒界腐食のような局所的な腐食の存在が懸念される。そこで局所的な腐食が存在するか否かを確認するため、光学顕微鏡によりプローブ材の断面を全周確認した。写真4にA

施設の曝露期間270日目の SUS 310S と曝露期間172日目の STBA 12の断面観察結果を示す。写真は全周のうちの一部であり、全周にわたりほぼ同様であった。SUS 310S と STBA 12ともに母材表面に凹凸がなく、結晶粒の脱粒、粒界腐食が確認されなかったことから、局所的な腐食は問題ないと考えてよい。

(5) まとめ

以上の結果から、当該試験環境は腐食性が相当緩やかなものであったため、プローブ材はほとんど減肉しなかったと考えられる。

ただし、プローブ材/スケール界面には、燃焼排ガス由来と考えられる Cl や S の侵入が確認されており、今後も継続してこれらの影響についても評価していく必要があると考えている。

むすび

従来の400℃よりも高温の過熱蒸気条件における SH 材料の耐食性試験を実機操業の廃熱ボイラで行った。延べ9カ月間の曝露試験においては有意な腐食減肉は認められなかった。

プローブ材の断面 EPMA 分析の結果から、溶融塩腐食による影響はほとんど問題ないと考えられ

た。また、断面観察の結果からガス腐食による影響についてもほとんど問題ないと考えられた。

今回の試験において得られた排ガスと固着灰の分析結果や減肉がほとんど認められていないことから、流動床式ガス化溶融炉の腐食環境は比較的緩やかであり、蒸気のさらなる高温高压化が可能であることが示唆された。

今後も試験を継続して SH 材料の評価を行うことで、流動床式ガス化溶融炉では400℃以上の蒸気温度でも汎用的な材料の使用が可能であることを検証していく。

謝辞

本試験の実施において、首都大学東京大学院の吉葉正行教授のご指導をいただいた。ここに感謝申し上げます。

[参考文献]

- 1) 吉葉正行：バイオマス・廃棄物発電によるエネルギー利用の最前線と課題—地産地消と地域活性—, 吉葉正行完周, S & T 出版 146-165 (2013)
- 2) 湯川憲一：Zairyo-to-Kankyo, 46, 3-7 (1997)
- 3) 下村育生：第25回廃棄物資源循環学会研究発表会, 339-340 (2014)

*プロセス技術開発部