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

(第二報)

Corrosion Resistance Evaluation Test of Superheater Materials in Fluidized Bed, The 2nd Report







中原慎太郎 Shintaro Nakahara

菅藤亮輔 Ryosuke Kando



工学博士

廃棄物発電の高効率化を達成するため、従来よりも高温である450 ℃の過熱蒸気温度を想定した 条件下で、都市ごみ処理用流動床式ガス化溶融炉の廃熱ボイラ実缶排ガス中でスーパーヒータ材料 の耐食性評価試験を行った。その結果、約12カ月の試験期間において、排ガス温度520~540℃の 部位では減肉がほとんど問題とならなかった。この試験環境下では、材料表面に付着した灰中の塩 素が減少し、融点を低下させる塩化物が減少して塩の融点が上昇し、灰中の塩類が溶融せず、高温 腐食の最大の課題である溶融塩腐食が発生しなかったためと考えられる。

A series of corrosion resistance evaluation tests of boiler superheater tube materials were conducted by exposing specimen to an actual exhaust gas in the fluidized-bed gasification and melting furnace for municipal solid waste. The aim of these tests was to evaluate corrosion characteristics of boiler tubes at temperatures 450 $^{\circ}$ C steam conditions, under which conditions high-efficiency power generation could be realized. As the result of tests for more than twelve month of exposure, corrosion wastage was negligibly small and meaningful difference from initial material thickness was hardly observed at the temperature range of exhaust gas from 520 to 540 °C . The authors understand that this is because the salts on the specimen surface did not melt at the test conditions and molten salt corrosion, the most significant factor of high temperature corrosion, was not activated. It is considered that chlorine in the ash deposited to tube surface was decreased so as to reduce the formation of low-melting chlorides.

Key Words :

流	動		床	炉
廃	棄	物	発	電
ボ		イ		ラ
ス	ーパ	-	ヒー	タ
峝	温	耐	食	性
減				肉

Fluidized bed Waste-to-Power Generation Boiler Superheater High Temperature Corrosion Resistance 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

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

まえがき

廃棄物の焼却処理において、燃焼廃熱を廃熱ボイ ラで回収して過熱蒸気を生成し、蒸気タービンにて 発電する廃棄物発電の高効率化が求められている。 廃棄物発電の高効率化には過熱蒸気の高温高圧化が 効果的であるが、燃焼排ガス中に含まれる酸性ガス や塩類によるボイラ伝熱管、とりわけ過熱器管 (スーパーヒータ,以下,SHと記す)の高温腐食が 問題となる。現在、廃棄物発電の過熱蒸気条件は一 般的に400 C × 4 MPa クラスが標準となっている¹⁾。 当社ではこの過熱蒸気条件の更なる高温高圧化を目 指して実操業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 の耐食性評 価試験を行っている。既報^{2,3)}では, 排ガス温度 520~540℃、プローブ材の管表面温度460~480℃ の条件下での延べ9カ月間の暴露試験において、減 肉がごく軽微であったことを報告した。しかしなが ら,腐食減肉が抑制された原因については明確に示 すことができていなかった。

そこで本報では、既報から更に試験を継続して得 られた試験結果を報告するとともに、異なる排ガス 温度域で行ったプローブ材の腐食試験結果も踏まえ て、流動床式ガス化溶融炉の廃熱ボイラでの SH 材 料の腐食減肉が抑制された原因に関する検討結果に ついても報告する。

1. プローブ試験概要

既報と同一条件で,規模と処理対象物の異なる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 SH 材料の耐食性評価試験を継 続してきた。施設の概要は既報のとおりである。両 施設とも処理方式は流動床式ガス化溶融炉,ボイラ 形式はテールエンド式である。施設Aの方が処理 規模が小さく、汚泥の焼却も行っている^{2,3,4)}。

試験装置の概略図を図1に示す。ボイラ内部排ガ ス温度の異なる2カ所の位置に設けられたマンホー ルに管状のプローブ材を取付け,廃熱ボイラ内に挿 入した。各プローブ材には管表面温度を測定できる ように熱電対を取付けた。またプローブ材を挿入し た箇所の排ガス温度を測定するため,それぞれのマ ンホールに排ガス温度測定用の熱電対を別途取付け た。ここでプローブ材の材質は,一般的に流通して いるステンレス鋼 SUS 310S を選定した。

暴露期間中、プローブ材の内部に加熱空気を流通 させ、その送風量の調整により管表面温度が目標値 になるように制御した。ここで管表面温度の目標値 は、蒸気温度450℃での使用を想定して、これより も30℃高い480℃とした。約3カ月の暴露期間毎に プローブ材を廃熱ボイラから取出し、先端部を切断 採取してプローブ材の肉厚を測定して減肉量を算出 した。また腐食環境を評価するため、プローブ材に 堆積した灰および固着した灰を採取して組成分析. 示差熱分析(以下, DTAと記す)および走査型電 子顕微鏡(以下, SEM と記す)による組織・形態 の観察とエネルギ分散型X線分光法(以下,EDX と記す)による元素分布の分析を行った。これまで に4回の暴露・解析を行い。延べ暴露日数は施設A で391日,施設Bで370日に達した。また試験中に 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。

表1に各試験の暴露日数,およびプローブ材の管 表面温度と排ガス温度の平均値および温度変動幅を 示す。平均管表面温度は目標値480℃に対して460 ~480℃程度であり,ほぼ目標値に制御することが できた。一方,プローブ材設置部位の排ガス温度は



神鋼環境ソリューション技報

			施設 A			施設 B				
			1回目	2回目	3回目	4回目	1回目	2回目	3回目	4回目
暴露日数 (各期間)			87日	95日	80日	129日	99日	73日	98日	100日
签主西泪座[℃]	高温域	平 均 温度変動幅	452 294~583	468 317~566	475 206~618	477 269~563	467 282~596	475 289~569	471 377~554	476 88~561
官衣面征及しし」	低温域	平 均 温度変動幅	459 286~566	471 320~546	471 206~599	481 356~544	475 304~540	482 321~550	479 344~538	479 179~541
排ガフ泪座「℃】	高温域	平 均 温度変動幅	571 206~716	586 320~723	598 206~785	599 447~887	580 319~638	590 320~645	597 206~660	594 400~620
17月77(血反しし)	低温域	平 均 温度変動幅	520 347~693	540 368~702	544 264~718	530 426~672	522 332~605	531 358~610	531 432~611	513 195~586

表1 暴露試験条件

両施設とも,高温側で570~600℃,低温側で520~ 540℃程度(以下,それぞれ高温域,低温域と記す) であった。

記験結果

2.1 排ガス組成分析結果

ボイラ内のプローブ材設置部位近傍の排ガス分析 結果を表2に示す。表中の回数は表1の試験回数と 同じである。なお表の値は、暴露試験中1時間おき に20分間の排ガスサンプリングを4回行って得られ た分析値の範囲を示しており、 $O_2=12$ %に換算し ていない値である。HC1濃度は、3回目の試験中は 施設Aの方が施設Bよりも高い値を示したが、4 回目はほぼ同じ値であった。一方 SOx 濃度は両施 設に大きな違いは見られず、全般的に低レベルで あった。

2.2 腐食減肉量測定結果

各プローブ材断面について周方向45°毎に8カ所 の肉厚を12.5倍の光学顕微鏡で測定し、プローブ新 材の肉厚平均値から暴露後の肉厚を引いた値を減肉 量とした。高温域と低温域のプローブ材の減肉量と 延べ暴露期間の関係をそれぞれ図2および図3に示 す。なお図は、周方向8カ所の減肉量の平均値をプ ロットで示し、部位毎の変動幅をエラーバーで示し ている。

高温域では、両施設とも暴露日数の経過とともに 減肉が進む傾向が見られた。一方、低温域では両施 設とも延べ12カ月間の暴露期間では、減肉がほとん ど認められなかった。このことから、排ガス温度 520~540 ℃程度の温度域に SH を設置することに より、腐食損傷リスクを抑えて、蒸気温度450 ℃で の長期安定運転を達成できるものと考えられる。

表2 排ガス組成分析結果

	施言	д А	施設 B			
	3回目	4回目	3回目	4回目		
HCl 濃度[ppm]	298~384	280~500	191~276	260~490		
SOx 濃度[ppm]	<1	<1~16	<1	$<1\sim23$		

注)全て酸素濃度換算をしていない値。



図2 高温側の減肉量と暴露日数の関係



2.3 堆積灰と固着灰の性状分析結果

廃熱ボイラから取出したプローブ材を観察した結 果,図4に示すようにプローブ材上に堆積した灰 (以下,堆積灰)とスケールに固着した灰(以下, 固着灰)が確認できた。堆積灰は手で容易に払落と せる程度に粘着性の少ない灰であるのに対し、固着 灰は容易に除去することができなかった。このため 固着灰は、一度溶融した灰が冷却される過程で固体 化したものと考えられた。この堆積灰と固着灰の組 成分析とDTA 分析を行い、堆積灰、固着灰の違い や高温域、低温域の違いによる灰性状の違いを比較 するとともに腐食への影響を検討した。



試験後のプローブ材の断面模式図 図4

施設Aおよび施設Bの「堆積灰」の組成分析結 果と、DTA により得られた溶融温度を、それぞれ 図5および図6に示す。また図7および図8には 「固着灰」に関する同様の結果を示す。ここで、800 ℃の位置にある溶融温度の矢印付プロットは、室温 ~800℃まで溶融が確認されなかったことを示して いる。図5.6より、堆積灰の組成には高温域、低 温域、施設間による相違はほとんど見られず、溶融 塩成分と考えられる Na, K, Cl, S の合計は40 mol %前後であり、Caを加えて60 mol%前後であった。 またそれぞれの組成割合もほぼ同等であった。また 図7.8より、固着灰の組成にも施設による相違は ほとんど見られなかったが、高温域と低温域には明 らかな違いが見られた。いずれの固着灰も溶融塩成 分と考えられる Na, K, Cl, S の合計は60~70 mol %前後であり、Caを加えて80 mol%前後であり、 堆積灰よりも溶融塩成分濃度が増大していた。しか しながら、低温域の固着灰は高温域の固着灰や堆積 灰と比べて Cl 濃度が減少する一方, S 濃度が増大 していた。

一方 DTA による溶融を示唆する吸熱ピーク温度 に着目すると、堆積灰では一部の灰において約600 ℃の吸熱ピークが検出され. 高温域の固着灰では約 500 ℃と約600 ℃で吸熱ピークが検出されたが.低 温域の固着灰では700℃以下において吸熱ピークは 検出されなかった。ここで約500℃で検出された吸



低温域

3回目





図8 施設Bの固着灰の組成分析結果およびDTA分析結果

熱ピークは、**図9**に示す NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄の 4元系化合物の共晶温度⁵⁾に相当しており、約600 ℃と観測された吸熱ピークは**図10**に示す NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の共晶温度⁵⁾に相当していると考え られる。**表1**に示した管表面温度と排ガス温度の変 動幅を考慮すると、高温域では管表面近傍の温度が 測定された溶融温度以上になる場合があることから、高温域では管表面で塩が一部溶融していたと考えられる。また堆積灰中で溶融した塩が管表面近傍に濃化することにより、固着灰中の溶融塩成分である Na, K, Cl, S, Ca の濃度が堆積灰の濃度よりも 増大したものと考えられる。これは上述のプローブ



図9 NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄の4元系の組成と融点の 関係⁵⁾



図10 NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の組成と融点の関係⁵⁾

材の断面観察で,固着灰が一旦溶融した灰が冷却される過程で固化した可能性を考えることにより説明できる。一方低温域では,表1から管表面近傍の温度は,測定された溶融温度以上になることはないと考えられるので,管表面で塩の溶融はほとんど起こらなかったと考えられる。低温域の固着灰で高温域のような溶融温度が測定されなかったのは,上述のように Cl が減少し S が増加したために,NaCl や KCl が減少して上述の3元系,4元系の共晶温度を

有する溶融塩が生成しなかったためと考えられる。 ここで Cl が減少して S が増加するのは、下記の反 応式により Na や K の塩化物が熱化学的に安定な硫 酸塩に変化するためと考えられる⁶⁾。

$$2\operatorname{NaCl} + \operatorname{H}_{2}O + \operatorname{SO}_{2} + \frac{1}{2}O_{2} \to \operatorname{Na}_{2}\operatorname{SO}_{4} + 2\operatorname{HCl}$$
(1)

ここで式(1)は Na に関するものであるが、K の場合 も同様と考えられる。Na₂SO₄やK₂SO₄はNaClや KClよりも融点が格段に高いことから、低温域では 700 ℃以下の溶融温度が測定されなかったと考えら れる。なお高温域固着灰で溶融温度が約500℃と約 600 ℃に分かれるのは、堆積灰で一部約600 ℃に吸 熱ピークが観測されていることから、溶融塩は元来 3元系であるものの.式(1)の反応により4元系に変 化する可能性もあるためと考えられる。高温域で低 温域のように溶融温度が上昇しないのは、式(1)の反 応により NaCl や KCl が減少しても3元系溶融塩生 成によって一定濃度の NaCl や KCl が管表面に残存 し続けるためと考えることにより説明できる。これ は、S量は増加しているにもかかわらず、低温域の 固着灰のように Cl が減少していないことと関連す る。

2.4 堆積灰と固着灰の断面観察結果

次に高温域では管表面に溶融塩が存在し、低温域 では存在しなかった事実を検証するため、採取した 灰を樹脂に埋込んで研磨し、灰の断面の SEM 観察 を試みた。施設Bでの3回目の灰のSEM写真を図 11に示す。堆積灰においては、高温域、低温域とも に微細な粒子状を呈しており、外観上の相違は見ら れなかった。この結果は組成分析結果とも符合す る。一方固着灰においては、高温域で粒子が凝集し て粗大化しているのに対して、低温域では多少凝集 した粗大粒子が存在するが、基本的に堆積灰に類似 した観察結果であった。高温域の固着灰が凝集して いるのは、塩が一旦溶融した後、冷えて固まったた めと考えられ、この結果も上述の分析結果と一致す る。固着灰の凝集の原因を明確にするため、図11に 示した固着灰の四角で囲んだ部分を拡大して EDX による元素分布の分析を行った。その結果を図12に 示す。高温域の固着灰においては、薄い灰色の Na. K, Clの部分と濃い灰色の Ca, S の部分が分離して おり、NaCl. KClがバインダとなって CaSO 粒子を 固着化している様子が確認できた。これは、NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の溶融塩が冷却されて固化する 際に, NaCl, KCl と CaSO₄ が分離して存在するた



図11 施設 B での灰の断面 SEM 写真(3回目採取灰)

めであり,高温域で溶融塩が介在した証拠と考えら れる。一方低温域での固着灰においては,白色部分 に Pb が相当量検出され,Cl と同一部分に存在して いることから,低融点の塩化鉛が溶融していたもの と考えられる。これは,図7,8に示した低温域の 固着灰の組成で重金属濃度が若干,増加していたこ とと合致している。しかしながら,高温域と比べて 粒子の凝集がほとんど無いことから,塩化鉛の溶融 による腐食減肉に対する影響は比較的軽微と考えら れる。

2.5 分析結果のまとめ

以上のような灰の分析結果から,高温域では塩類 の部分的溶融が発生し,溶融塩腐食とともに,たと えば Deacon 反応により Cl_2 が生成し,ガス腐食も 絡んだ複合腐食^{7.8)}が発生し,腐食減肉が生じた と考えられる。一方低温域では,溶融塩がほとんど 存在しなかったために腐食減肉が軽微であったと考 えられる。

最後に, 灰の組成と減肉速度の関係を確認するため, 固着灰の Cl/(Cl+S) 比と平均減肉速度の関係 を図13に示す。図から, 固着灰中の Cl 濃度が相対

的に増大すると減肉速度が大きくなり,とくに0.7 以上で急激に増加することがわかる。また高温域に おいては,灰の融点が約500℃よりも約600℃の方 が Cl 濃度比は高かった。一方,低温域では Cl 濃度 比が低く,灰の融点も700℃以上であった。これら のことから,高温域では,固着灰の融点が約600℃ の方が約500℃よりも固着灰中の Cl 濃度比が高く 腐食減肉が激しくなるのに対し,低温域では固着灰 中の Cl 濃度比が低いために腐食減肉もごく軽微に 留まっていると考えられる。結局,図13の結果から も,低温域の排ガス温度範囲では蒸気温度450℃に おいても SH 材料の腐食減肉は軽微であることが判 明した。

むすび

廃棄物発電の高効率化を目的として,従来の400 ℃よりも高温である450 ℃の過熱蒸気条件における SH 材料の耐食性評価試験を実機操業の流動床式ガ ス化溶融炉の廃熱ボイラで実施した。延べ約12カ月 の暴露試験において,排ガス温度が520~540 ℃の 範囲の低温域においては有意な腐食減肉は認められ なかった。一方,排ガス温度が570~600 ℃の範囲



図12 施設 B での固着灰の EDX による元素分布の分析結果(3回目採取灰)



図13 固着灰中の Cl/(Cl+S) 比と平均減肉速度の関係

の高温域においては次第に腐食減肉が進行すること が確認された。

灰の分析結果から,高温域では管表面の固着灰の 一部が溶融し,溶融塩を介した腐食機構が発現する ために腐食減肉が顕在化すると考えられる。一方, 低温域では管表面の灰中から CI が減少して融点を 低下させる灰中の塩化物が減少するために管表面の 固着灰がほとんど溶融せず,溶融塩を介した腐食機 構が発現しなかったために腐食減肉がほとんど生じ なかったものと考えられる。

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。ここに謝意を表 します。

[参考文献]

- 吉葉正行(監修),鈴木康夫(編修):環境—エネル ギ問題と廃棄物・バイオマス発電,バイオマス・廃棄 物発電によるエネルギ利用の最前線と課題—地産地消 と地域活性—,5-6,S&T出版,2013
- 2) 菅藤亮輔,他:第36回全国都市清掃研究・事例発表 会講演要旨集,173-175,2014
- 3) 菅藤亮輔, 中原慎太郎, 谷田克義:神鋼環境ソリューション技報, Vol.11, No.2, 2-8, 2015
- 4) 菅藤亮輔,他:第25回廃棄物資源循環学会研究発表 会講演論文集 C4-1,337-338,2014
- 5) J. J. Rowe, G. W. Morey and C. S. Zen: The Quinary Reciprocal Salt System Na, K, Mg, Ca/Cl, SO₄-A Review of the Literature With New Date, 12-26, UNITED STATES DEPERTMENT OF THE INTERIOR, 1972
- 6)福田裕治:第45回材料と環境討論会講演集,9-12, 1998
- 7) 中森正治(監修):ボイラ燃焼ガスによる高温腐食事 例とその対策, 63-66, テクノシステム, 2012
- 8) 吉葉正行(監修), 鈴木康夫(編修):環境—エネル ギ問題と廃棄物・バイオマス発電, バイオマス・廃棄 物発電によるエネルギ利用の最前線と課題—地産地消 と地域活性—, 146, S&T出版, 2013