

環境・エネルギー機器における高温腐食事例

野口 学* 八 鍬 浩* 宮坂 松甫**

Examples of High Temperature Corrosion in Energy Conversion Systems of Waste Treatment Facilities

by Manabu NOGUCHI, Hiroshi YAKUWA, & Matsuho MIYASAKA

Causes of and measures against high temperature corrosion in energy conversion systems of waste treatment facilities, including incinerators, stokers, boilers and gasification systems, are revealed and discussed. Actual examples and corrosion-resistant materials and methods are introduced. Such knowledge on high temperature corrosion is an important factor in evaluating the durability of materials used in energy conversion systems and leads to an upgrade in cost-and energy-efficiencies.

Keywords: High temperature corrosion, Incinerator, Gasifier, Fluidized bed, Super heater, Stoker, Erosion-corrosion

1. はじめに

環境・エネルギー問題が地球的な課題であることは周知のとおりであり、問題解決のためには廃棄物や未利用エネルギーの効率的かつ低コストでの再資源化・エネルギー変換技術が不可欠である。そのためこれらの関連機器はより高温かつ過酷環境で用いられる、あるいはより高い信頼性や低コスト化など、従来以上に厳しい条件を要求されている。当然そこで使用される材料も高機能及び低コストであることが必須であり、材料技術が機器の成否を左右する場合も少なくない。特に機器の高温化や原料の多様化に対しては、腐食が大きな問題となる場合が多々見られる。廃棄物処理プロセスにおいては、従来の焼却を中心とした安定化処理からエネルギー変換装置へと社会のニーズが変化している。今後は更にガス化を中心としたより高効率なエネルギー変換システム^{1~3)}も選択肢になり得ると考えている。そこで、焼却システムにおける高温腐食事例とその取組み、及び今後ガス化システムにおいて懸念される材料問題について紹介する。

2. 廃棄物処理・エネルギー変換システム

2-1 焼却システム

廃棄物処理装置は従来からの廃棄物の安定化処理という機能だけでなく、エネルギー変換装置としても重要な役割をもち、廃棄物の燃焼熱を効率的にエネルギーに変換することが求められている。図1に焼却を中心とした廃棄物処理・エネルギー変換プロセスの一例を示す。炉としては通常の焼却炉とガス化溶融炉の2種類に大別でき、焼却炉にはストーカ炉や流動床炉、ガス化溶融炉にはキルン式や流動床式更にシャフト式などがある。炉の規模にもよるがボイラで熱回収を行い、サーマルリサイクルの観点から、より高効率でのエネルギー変換が求められる。排ガス温度は焼却炉出口で850℃程度が一般的であったが、ストーカ炉においてはダイオキシンなどの完全分解や排ガス処理設備をコンパクトにすることを目的として、空気比を下げかつ燃焼温度を高温化する傾向がある^{4~7)}。またガス化溶融炉においては、溶融炉にて飛灰をスラグ化させるため1300℃程度まで温度を上げておりボイラ入口温度が1000℃を超える場合がある^{1, 2)}。このようにプロセスの高機能化を目的に温度を上昇させる方向にあり、材料にとってはより環境が厳しくなる傾向にある。

燃焼ガス組成の代表例を表に示す。組成は空気比などによっても変動するが、酸素を数%, 水蒸気を数10%

* (株)荏原総合研究所 材料研究室 博士 (工学)

** 同 工学博士

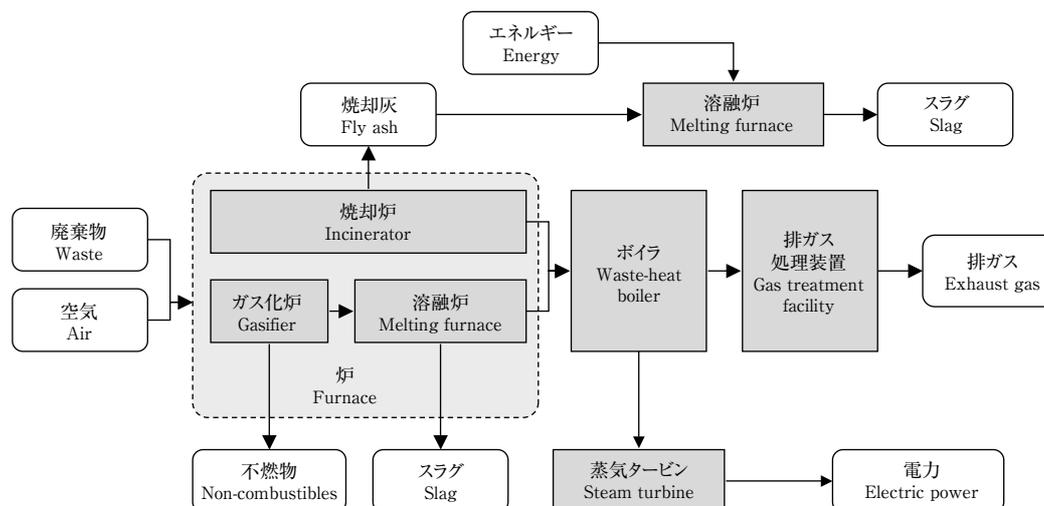


図1 廃棄物処理・エネルギー変換プロセスフロー図
Fig. 1 Flow diagram of a waste treatment/energy conversion process

表 燃焼ガス代表組成

Table Typical combustion gas compositions

ガス Gas	濃度 Concentration
N ₂	bal.
O ₂	5～10%
H ₂ O	10～30%
CO ₂	約10% about 10%
HCl	400～1000 ppm
SO _x	20～80 ppm

及びHClを数100 ppmオーダーで含み、更に飛灰を含むことが大きな特徴である。

2-2 焼却システムにおける主な高温腐食事例

2-2-1 ストーカ炉燃焼部

従来から抱えているストーカ炉の材料問題の一つに火格子の耐久性が挙げられる。火格子上を廃棄物が移動しながら燃焼するため、耐熱・耐食性と共に耐摩耗性などが要求される。SCH2やSCH13などの耐熱鋳鋼を空冷しながら使用するのが一般的であるが、前述したとおり、燃焼温度の上昇により材料にとっては環境が過酷化する傾向にある。そのため火格子の延命化策として、耐食性材料の開発⁸⁾や水冷火格子の開発⁹⁾などの取組みがなされている。

2-2-2 流動床炉層内伝熱管

流動層中では流動媒体からの伝熱により熱を回収でき

るため、排ガス中に比べ、伝熱特性に優れた熱交換器を設計することができる。ただし流動媒体の伝熱管への衝突により腐食摩耗が懸念される。実機の層内伝熱管が通常の腐食雰囲気中での減肉に比べはるかに速い速度で減肉した例などを過去に経験した。

図2に高温腐食に対する摩耗の影響を示す¹⁰⁾。流動床を模擬するために、雰囲気制御したけい砂中で試験片を回転させ、減肉量の摩耗条件(回転速度)依存性を検討した。温度は550℃で、大気中(Air)とN₂-10%O₂-1000 ppmHClガス中でけい砂中に1質量%の塩類を含んだ環境(HCl+Salt)で実験を行った。試験片は炭素鋼(C.S.)とSUS347Hを用いた。摩耗が無い条件、試験

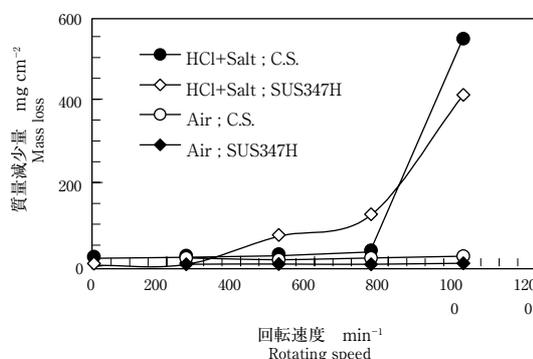


図2 腐食摩耗試験における質量減少量の回転速度依存性
Fig. 2 Dependence of mass loss on rotation speed during an erosion-corrosion test

片を回転させず腐食だけのときは、大気中ではほとんど腐食は見られなかった。塩類とHClガスを含む環境では試験片が腐食スケールに覆われていたが、減肉量はわずかだった。これらの条件で試験片の回転速度を上げ摩耗条件を厳しくすると、腐食がほとんど生じない大気中では今回の条件範囲内ではほとんど影響は見られなかった。一方、腐食スケールが形成される環境では試験片の回転速度が一定条件を超えると急激に減肉量が増加した。このことより、腐食もしくは摩耗単独に比べ両者の効果が相乗することで、極めて厳しい減肉が生じることを確認した。これは腐食により形成されたスケールが摩耗により連続的に破壊・はく離されることで、腐食が加速されたためと考えている。

固体粒子衝突による摩耗では、粒子の衝突角度と損傷量に関連があり、脆性材料の場合は粒子が垂直に衝突した場合、延性材料では30°以下の浅い角度で衝突した場合に損傷量が極大化することが良く知られている¹¹⁾。図3に試験片の外観写真及び減肉模式図を示す。試験片の損傷部は金属面が露出し、かつけい砂が浅い角度で衝突する試験片進行方向の斜め前方で減肉が激しく、あたかも延性材料が摩耗を受けたかのような形態である。そのため実機でも摩耗か腐食摩耗かの判断が難しい場合も多く見られ、現象を明確に把握した上での対策が必要となる。通常の固体粒子衝突による摩耗では、耐摩耗性に優れた材料の溶射などが有効な手段であるが、腐食摩耗の場合は腐食スケールの連続的な破壊が原因と考えられるため、別の対策が必要となる。

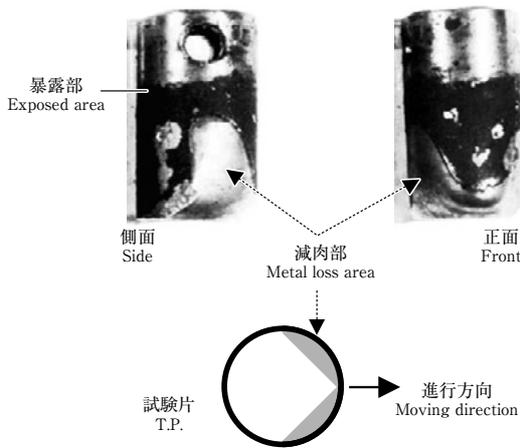


図3 腐食摩耗条件での試験片の外観写真 (750 min⁻¹, HCl + Salt, SUS347H)

Fig. 3 Exterior photographs showing the specimens in an erosion-corrosion condition

図2の結果から摩耗条件により減肉量が急増することが明らかである。そこで減肉対策としては、摩耗条件を緩和することが最も効果的と考えられる。しかしプロセス的に摩耗の緩和が難しい場合は、腐食環境を緩和する、もしくは耐食合金を用いて皮膜の成長速度を大幅に低下させるなども効果的な対策である。更にそれらも困難な場合、交換可能なプロテクターを設置し伝熱管の減肉を防止するなどの対策が考えられる。

2-2-3 過熱器管

近年焼却炉ボイラにおける腐食について多くの対策及び研究がなされてきた¹²⁾。詳細は割愛するが、材料及び設計的な防食対策が検討された結果、かつて300℃程度であった蒸気温度が現状では400℃程度まで上昇し、国内最高として500℃のボイラを有するプラント¹³⁾も稼動している。蒸気温度300℃クラスでは過熱器管材料として炭素鋼を用いるが、400℃クラスではSUS310系、500℃クラスではAlloy625などが使用されるのが一般的である。火力発電ボイラ過熱器材などに使われている材料と比較するとはるかに高級材料が要求され、廃棄物処理プラントはいかに厳しい腐食環境かが分かる。過熱器管環境で特に問題となるのが飛灰であり、伝熱管に付着溶融することにより激しい腐食を引き起す。それ以外にも様々な要因により腐食が加速される場合がある。例えば、飛灰が伝熱管に付着することにより伝熱効率が低下する。そのためスートブローにより付着灰を除去することが一般的な方法として用いられるが、付着灰と共に保護皮膜をはく離させる場合がある。灰が付着することにより腐食は促進されるが、その一方でスートブローも強すぎると逆に損傷を引き起す。図4に過熱器管の減肉量を測定した結果の例を示す¹⁴⁾。横軸には運転時間、縦軸

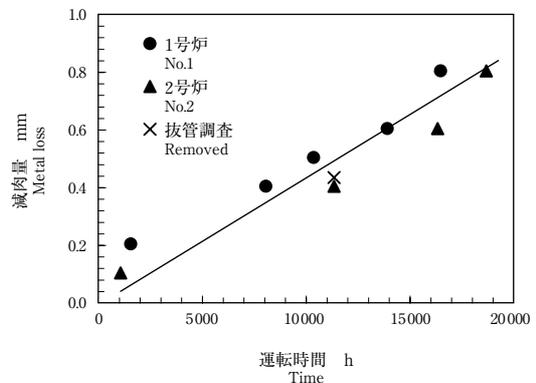


図4 実機ストーカ炉における過熱器管の減肉量

Fig. 4 Metal loss of super heater tubes in an actual stoker type system

は超音波肉厚計を用いた測定結果、及び実際に伝熱管を抜管し肉厚を測定した結果を示す。腐食は時間に対しほぼ直線的に進行していると判断できる。これはストブローなど様々な要因が複合的に関与するため、保護皮膜の破壊と再生を繰り返しながら腐食が進行し、短時間では放物線的でもマクロ的には直線的に腐食が進行すると考えられる。

このような環境での防食対策としては、材質を上げるのが最も簡単な方法であるが、コストアップに直結する。そこでストブロー影響部などにはプロテクタを設ける、更にストブローの吹き圧や回数などを最適化するなど、設計的な対応も重要な対策である。また場所により減肉量が異なるケースも多々あるため、定期的な減肉測定などにより減肉の傾向を掴み、減肉部にプロテクターを設置するなどの部分的な防食対策や交換時期を明確にするのも実用上は重要である。

2-2-4 その他

廃棄物処理装置は原料中に雑多な成分を含み、高温から常温まで幅広い温度域にさらされ、材料にとって非常に多くの問題が存在している。前述した問題のほかに、例えば灰溶融炉などでは耐火材などの問題がある。溶融炉においては Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO などの酸化物を主体とした灰を溶融するため、 $1300^\circ C$ 以上に加熱する必要がある。一方、耐火材の主成分も Al_2O_3 など酸化物であり、そのため灰中に耐火材が溶融し、その寿命が問題となっている。 Cr_2O_3 は耐火材の延命化に有効な化合物であるが、高温では6価Crが生成される懸念があり、環境的

な側面からの問題が指摘されている。耐火材の長寿命化と共にCrフリー化なども望まれている。

ボイラ壁なども腐食が進行するケースがある。ボイラ壁には炭素鋼が用いられしかも通常は15年以上の耐久性が求められるため、耐久寿命は腐食しろの設定次第であるが、一般的には減肉速度は 0.1 mm/年 以下程度でほぼ腐食しないことが求められる。しかし高温化や低空気比運転において腐食が進行するケースがある¹⁵⁾。材料的な対策は難しいため、溶射などの表面処理や運転方法及び設計の改善などで対処される場合が多い¹⁶⁾。

更に燃焼ガス中に含まれるClやSなどに起因する湿食も多々見られる。排ガス処理や煙突廻りなどだけでなく、ボイラにおいても停止中に腐食トラブルが生じるケースなどもある。例えば、長期停止中のボイラで破孔した例があり、ボイラに付着した塩化物が停止中に空気中の水分を取り込み潮解し長期間の停止中に破孔に至るケースなども過去に経験している。

これら多くの問題は廃棄物の性状や炉の形式及び運転方法など、様々な要因が複雑に絡み合って生じる問題であるため、同様のプラントでもトラブルが発生する場合と発生しない場合などがあり、問題の一般化が難しく恒久的な解決策が確立できていない状況である。このように高温から常温まで、また耐火材から耐熱合金、炭素鋼までそれぞれに多くの材料問題があり、各部位に対しいかに最適な材料を使用するか、また設計的に条件を最適化するかなど、まだ多くの解決すべき課題を抱えている。

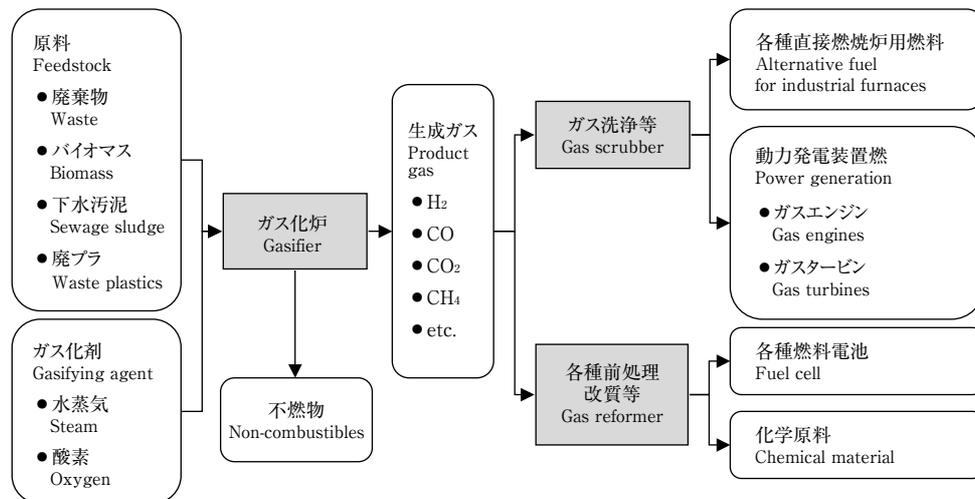


図5 ガス化を中心としたエネルギー変換プロセスフロー図
Fig. 5 Flow diagram of the energy conversion process centered on gasification

3. ガス化を中心としたエネルギー変換システム

3-1 ガス化システム代表例

ガス化においては、物質のエネルギーの一部を化学エネルギーとして保存できるため、より効率的なエネルギー変換が可能になる。そのためバイオマスのエネルギー変換技術など多くの分野での発展が期待されており¹⁷⁾、今後のエネルギー変換機器においては、より重要な役割を果たすと考えている。ガス化を中心としたエネルギー変換システムの例を図5に示す。

燃焼反応の場合は、炭化水素をCO₂とH₂Oに変換するため、取り出せるエネルギーは熱だけである。一方、ガス化においては、CO₂のほかに、H₂、CO及びCH₄に代表される炭化水素ガス、更にチャーやスートと呼ばれる固形炭素やタールが得られる。そのためH₂、CO及び炭化水素ガスを化学エネルギーとして保存することが可能になる。しかし問題となるのが、チャー、スート及びタールである。運転を続けることによりチャーと呼ばれる固形炭素がガス化炉内に蓄積されるため、これらの処理方法を確立する必要がある。また生成ガス中からもスートとして炭素が析出する場合があります、付着や閉塞の原因になる場合がある。更に問題となるのがタールである。高温域では気体であるが、温度が下がった部位で液状生成物として析出するため、付着などのトラブル原因となる。ガス化においてはこれらの問題、特にタール問題をいかに回避するかが大きな課題であり、触媒を用いてタールを分解するプロセスなども検討されている^{18~21)}。

生成ガスの用途としては、直接燃焼用燃料、ガスエンジンやガスタービンの動力エネルギー源、燃料電池などの化学エネルギー源、COやH₂として各種化学原料など様々な用途へと展開可能である。

3-2 ガス化システムにおける主な材料問題

ガス化及び一連のプロセスにおいては、H₂O、CO、CH₄などが多量に含まれ、温度も1000℃程度になる場合もあるため、第一に懸念される高温腐食問題として水蒸気酸化、浸炭^{22~24)}などが挙げられる。ガス化プロセスが成立する最大の条件の一つとしてコストが挙げられる。例えばバイオマスを化石燃料の代りに用いることは地球温暖化など環境問題に対し優れているのは自明だが、コストが実用化への壁となっている。そのため水蒸気酸化や浸炭などそれら自体は新しい問題ではないが、低コストで解決する手段の確立が不可欠である。

更に原料中にClやSなどの腐食性成分が含まれる場合も多い。ガス化の低酸素分圧雰囲気中では、腐食の保護

皮膜となる酸化物が形成されにくく、ClやSの影響を受けやすい可能性が高い。このようなガス化環境での腐食現象が十分に解明されているとはいいがたく、今後プロセスに応じた防食技術の開発が求められる。

既存システムを一新させる革新的プロセスの確立も、材料技術に依存するところが多い。触媒や分離膜などは機能性材料として大きな期待が寄せられている。反応を制御するキーテクノロジーの一つは触媒であり、高効率プロセスを確立するためには不可欠な技術である。分離膜は燃料電池のキーテクノロジーの一つであり、更に水素製造プロセスで検討されている分離膜・透過膜などは革新的なプロセスを確立できる可能性がある^{25, 26)}。これらの材料における大きな課題にコストと耐久性が挙げられる。耐久性の評価には劣化機構の解明など、高温腐食防食に必要とされる知識と共通の知識も多々あり、高温腐食防食技術が最適プロセスの開発において様々な分野で貢献することが可能と考える。

4. まとめ

環境・エネルギー機器における高温腐食問題について、廃棄物処理装置における筆者らが経験した事例を中心に、今後ガス化炉などにおいて課題になるであろう問題などについて紹介した。これら機器の大きな課題として高効率化と低コスト化があり、より高温過酷環境でコストパフォーマンスに優れた材料を提供することが今後ますます重要である。構造材料の耐久性を評価する上で、高温腐食防食技術は極めて重要なキーテクノロジーである。ただし、材料の劣化は腐食単独だけでなく様々な要因が絡み合う複雑な損傷を受ける場合も多い。そのため複合的な視点での取組みが今後は重要になると考えている。一方、触媒や分離膜・透過膜などの機能性材料は革新的プロセスを形成するキーテクノロジーであるが、これら材料の大きな課題の一つに耐久性が挙げられる。耐久性を評価する上では特に、高温腐食防食における知見が有効であると考えている。

以上、環境・エネルギー機器において、高温腐食防食技術は重要な要素技術であり今後ますますの発展が期待されている分野と考えている。

参考文献

- 1) K. Imai, R. Nakajima, K. Sato, H. Matsui and T. Amemiya, *Zairoy-to-Kankyo*, 51[11], 483 (2002).
- 2) T. Oshita and K. Naruse, *Zairoy-to-Kankyo*, 51[11], 487 (2002).
- 3) Y. Ogura, R. Yagi and T. Tsuyuguchi, *Zairoy-to-Kankyo*, 51 [12], 532 (2002).
- 4) 西野雅明, *環境浄化技術*, 4 [3], 13 (2005).

- 5) 早田芳浩, 環境浄化技術, 4[3], 28 (2005).
- 6) 辻勝久, 環境浄化技術, 4[3], 34 (2005).
- 7) 浦上嘉信, 環境浄化技術, 4[3], 38 (2005).
- 8) H. Takahashi, T. Oka Y. Urakami, H. Jimbo, H. Yakuwa, M. Noguchi and T. Narita, Zairoy-to-Kankyo, 54 [5], 212 (2005).
- 9) 安藤真一郎, 遠山一廣, 吉田直弘, 杉原幸司, 日立造船技報, 62[2], 2 (2001).
- 10) M. Noguchi, H. Yakuwa, M. Miyasaka, H. Sakamoto, S. Kosugi and T. Narita, Proc. Internat. Symp. on High-Temperature Corrosion and Protection 2000, Hokkaidou, Japan, 573 (2000).
- 11) 例えばステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, P.294, 日刊工業新聞社(1995).
- 12) 例えばY. Kawahara, K. Sasaki and Y. Nakagawa, Materials Science Forum, 522-533, 513 (2006).
- 13) Y. Kawahara, K. Takahashi, Y. Nakagawa, T. Hosoda and T. Mizuko, CORROSION/2000, Paper No.265, NACE International, Orando FL (2000).
- 14) M. Noguchi, H. Yakuwa, M. Miyasaka, M. Yokono, A. Matsumoto, K. Miyoshi, K. Kosaka and Y. Fukuda, Materials and Corrosion, 51, 774 (2000).
- 15) 基昭夫, 占部武生, 吉葉正行, 腐食防食'95講演概要集, 239 (1995).
- 16) 川原雄三, 溶射, 38[2], 73 (2001).
- 17) 田村隆之, 季報エネルギー総合工学, 28[3], 79 (2005).
- 18) 富重圭一, ケミカル・エンジニアリング, [9], 675 (2004).
- 19) 佐藤和宏, 土肥弘敬, 篠田高明, タクマ技報, 13[2], 39 (2005).
- 20) L. Devi, M. Craje, P. Thune, K. J. Ptashinski and F.J.J.G. Janssen, Applied Catalysis A: General. 294, 68 (2005).
- 21) 鈴木善三, 波岡知昭, ボイラ研究, 332, 40 (2005).
- 22) H. J. Grabke, Materials and Corrosion, 54 [10], 736 (2003).
- 23) 堀田照久, 熊岳平, 岸本治夫, 山地克彦, 酒井夏子, M. E. Brito, 横川晴美, 燃料電池シンポジウム講演予稿集, 12, 184 (2005).
- 24) 西山佳孝, 森口晃治, 大塚伸夫, 第52回材料と環境討論会, 323 (2005).
- 25) 高村仁, 表面技術, 56 (9), 7 (2005).
- 26) 化学工学の進歩40「進化する反応工学」, 化学工学会編, P.80, 槇書店(2006).

