



Title	廃棄物発電効率化のためのボイラ過熱器管材料の高温腐食特性の解明および腐食抑制技術に関する研究
Author(s)	竹田, 航哉
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13220号
Issue Date	2018-03-22
DOI	10.14943/doctoral.k13220
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/69834
Type	theses (doctoral)
File Information	Koya_Takeda.pdf



[Instructions for use](#)

廃棄物発電高効率化のためのボイラ
過熱器管材料の高温腐食特性の解明
および腐食抑制技術に関する研究

2018年3月

竹田航哉

目次

第1章 研究の背景と目的	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 廃棄物処理に関する国内政策の動向	
1.1.2 再生可能エネルギーに関する動向	
1.2 廃棄物発電技術	5
1.2.1 ごみ焼却炉ボイラ（廃棄物発電ボイラ）	
1.2.2 欧州および国内における廃棄物発電ボイラの変遷	
1.3 高温腐食機構	9
1.3.1 腐食反応	
1.3.2 曝露温度（管表面温度，ガス温度）の影響	
1.3.3 高温腐食に関する既往の研究	
1.4 研究目的および本論文の構成	15
参考文献	18
第2章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性	21
2.1 緒言	21
2.2 評価試験	21
2.2.1 試験装置	
2.2.2 試験方法	
2.3 試験結果および考察	26
2.3.1 試験片温度の影響	
2.3.2 減肉特性	
2.3.3 曝露環境	
2.3.4 付着灰分析	
2.3.5 試験片減肉特性についての考察	
2.4 結言	42
参考文献	43
第3章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおける腐食連続モニタリングと燃焼場の影響	44
3.1 緒言	44
3.2 腐食速度測定方法と腐食モニタリング装置	44

3.2.1	測定原理	
3.2.2	腐食センサの構造	
3.3	試験内容	48
3.3.1	腐食試験	
3.3.2	試験片質量計測	
3.3.3	付着灰分析	
3.4	試験条件および結果	50
3.4.1	曝露条件	
3.4.2	分極抵抗	
3.4.3	腐食速度	
3.5	腐食機構の考察	53
3.5.1	試験片減肉量の推移	
3.5.2	付着灰分析	
3.5.3	燃焼用空気の影響	
3.6	結言	61
	参考文献	63
第 4 章	ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおける小粒径ばいじんの腐食性に関する研究	64
4.1	緒言	64
4.2	試験方法	64
4.2.1	ばいじん採取	
4.2.2	高温腐食試験	
4.2.3	ばいじん分析	
4.2.4	燃焼用空気量の影響評価	
4.3	試験結果	67
4.3.1	ばいじん特性	
4.3.2	高温腐食試験	
4.3.3	高温腐食試験における灰特性と腐食	
4.3.4	燃焼用空気量の影響	
4.4	結言	81
	参考文献	82
第 5 章	ストーカ式ごみ焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制材としての天然ゼオライトに関する研究	83
5.1	緒言	83

5.2 試験方法	84
5.2.1 供試材	
5.2.2 抑制材塗布試験	
5.2.3 抑制材充填試験	
5.3 分析	88
5.4 試験結果	89
5.4.1 供試材の性状	
5.4.2 抑制材塗布試験	
5.4.3 抑制材充填試験	
5.5 考察	95
5.5.1 抑制効果と吸着能	
5.5.2 酸性ガス除去性能	
5.6 結言	98
参考文献	100
第 6 章 天然ゼオライトを用いたごみ焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制技術の開発	101
6.1 緒言	101
6.2 試験方法	101
6.2.1 プローブ試験	
6.2.2 実証試験	
6.2.3 分析	
6.3 試験結果	106
6.3.1 プローブ試験	
6.3.2 実証試験	
6.4 事業性評価	114
6.5 結言	115
参考文献	116
第 7 章 総括	117
謝辞	122

第1章 研究の背景と目的

1.1 研究背景

2016年（平成28年）11月に既定数の55カ国以上が批准したことを受けて「パリ協定」が発効した。「パリ協定」は、2015年（平成27年）12月に開催された国連気候変動枠組条約第21回締結国会議（COP21）の場にて採択された新たな法的枠組みであり、2020年以降の地球温暖化対策に全ての参加国が、世界の平均気温上昇を2℃未満、可能であれば1.5℃に抑え、今世紀後半の温室効果ガスの排出を実質ゼロにするとしており、参加国は削減目標をたてて、5年ごとに見直し国連に報告するとしている¹⁾。

国内では、「パリ協定」の採択を受けて2016（平成28年）年5月に地球温暖化対策計画を閣議決定した。この計画は「地球温暖化対策法」および「パリ協定を踏まえた地球温暖化対策の取組方針について」に基づき策定された国内唯一の地球温暖化に関する総合計画であり“基本的方向”，“温室効果ガスの排出抑制・吸収量に関する目標”，“目標達成のための対策・施策”，“地球温暖化への持続的な対応を推進するために”といった内容で大きく4つに章立てされている。排出抑制・吸収の目標や事業者、国民等が講ずべき措置に関する基本的事項、目標達成のために国、地方公共団体が講ずべき施策等について記載されており、省エネルギー化や脱CO₂エネルギーへの転換により、地球温暖化対策と経済成長を両立させながら、2030年度までに温室効果ガスの排出を26%削減（2013年度比）し、長期的な目標として2050年までに80%の温室効果ガスの排出抑制・削減を目指すことを掲げている²⁾。

2015年度（平成27年度）の国内における温室効果ガスの総排出量は13億2,500万t-CO₂であり、上述の削減目標の基準となる2013年度（平成25年度）に比べて6.0%減少した。この要因として、電力消費量の減少（省エネ、冷夏・暖冬等）や電力の排出原単位の改善（再生可能エネルギーの導入拡大や原発の再稼働等）に伴う電力由来のCO₂排出量の減少により、エネルギー起源のCO₂排出量が減少したことが挙げられている。廃棄物分野における温室効果ガス排出量は3,780万t-CO₂（2015年度）であり、これは国内の総排出量の2.9%程度にあたる。2005年度比で見ると14.5%の減少が見られるものの、総排出量が2013年度以降減少傾向にあるのに対して、ほぼ横ばいである³⁾。

このような状況な中、低炭素社会・循環型社会の統合的な実現に向けて、廃棄物（特に化石燃料由来）の発生抑制、再使用、再生利用をさらに進めつつ、その上でエネルギー回収を進めて、CO₂の排出量を削減していく必要がある。削減目標について、廃棄物・リサイクル分野では、地球温暖化対策計画において表1.1に示す数値を設定している。表から分かるように本研究の対象となる一般廃棄物発電（以下、廃棄物発電）においては、発電電力量を2013年度比で1.5～2倍程度向上させるとしている。目標を達成するためには、廃棄物発電の一層の普及と高効率化が不可欠である。

表 1.1 廃棄物・リサイクル分野における地球温暖化対策（数値目標）²⁾

削減ガス	対策名	対策評価指標		2013年度	2020年度 目標	2030年度 目標	2030年度 排出削減見込量
エネルギー 起源CO ₂	廃棄物焼却施設 における廃棄物 発電の導入等	一般廃棄物発電	ごみ処理量当たりの発電電力量 (kWh/t)	231	284～ 312	359～ 428	135～214 (万t-CO ₂)
		産業廃棄物発電	産業廃棄物処理業者における発電量 (GWh)	3,748	3,792	3,825	2.8 (万t-CO ₂)
		燃料製造等	RDF製造量 (千t)	913	943	1,003	23 (万t-CO ₂)
	プラスチック製容 器包装の分別収 集・リサイクルの 推進	プラスチック製容器包装廃棄物の分別収集量 (t)		66	69	73	6.2 (万t-CO ₂)
	浄化槽の省エネ ルギー化	現行の低炭素社会対応型浄化槽により消費電力を10%削減した 浄化槽の累積基数 (基)		7	78	211	3.9 (万t-CO ₂)
非エネ ルギー起源 CO ₂	廃棄物焼却量の 削減	一般廃棄物であるプラスチック類の焼却量 (千t) (乾燥量ベース)		2,856	2,675	2,458	44 (万t-CO ₂)
メタン	廃棄物最終処分 量の削減	有機性の一般廃棄物の最終処分量 (千t) (乾燥量ベース)		371	105	10	52 (万t-CO ₂)
	廃棄物最終処分 場における準好 気性埋立構造の 採用	一般廃棄物	一般廃棄物最終処分場での準好気性埋立処 分量の割合 (%)	60	73	77	5.4 (万t-CO ₂)
		産業廃棄物	産業廃棄物最終処分場での準好気性埋立処 分量の割合 (%)	63	65	69	3 (万t-CO ₂)

1.1.1 国内における廃棄物発電を取巻く環境

(1) 廃棄物処理に関する政策動向

1994年（平成6年）に施行された「環境基本法」に則り、廃棄物処理やリサイクルを推進し、環境への負荷が少ない「循環型社会」の構築を促すために基本方針を定めた「循環型社会形成推進基本法」が2001年（平成13年）に施行された。この法律は廃棄物の適正処理のための「(改正) 廃棄物処理法」とリサイクル推進のための「資源有効利用促進法」の両輪の上位となる基本原則を定めているとともに公共、事業者、国民の責務を定めたものである。これらの法関係を図1.1に示す⁴⁾。この基本法の中で「循環型社会」の姿を明確に提示するとともに、廃棄物・リサイクル対策について、可能な限り廃棄物の排出を抑制し、最終的に廃棄物となったものについては、再使用 (Re-Use)、再生利用 (Recycle)、熱回収 (Thermal Recovery) の順で循環利用を行うことを明確にした。また、政府が「循環型社会形成推進基本計画」を策定し、5年ごとに見直すことも定められた。最近では、2013年（平成25年）5月に第三次計画が閣議決定された。この中では、2030年の循環型社会のイメージとして、自然界に負荷を与えない範囲での資源利用・資源ストック型社会が基本的な方向の一つとして示されており、エネルギー・環境問題への対応を踏まえた循環資源・バイオマス資源のエネルギー源への活用が示されている。

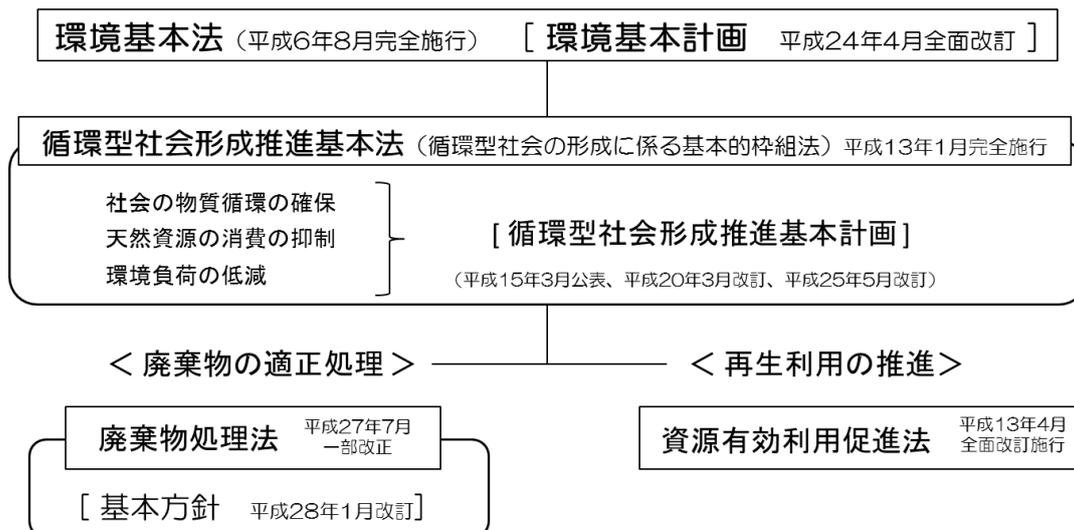


図 1.1 廃棄物処理に係る法の関係⁴⁾

(2) 廃棄物処理施設整備計画

廃棄物発電に関する国内における取り組みとしては、1996年（平成8年）に閣議決定された「第8次廃棄物処理施設整備計画」において、リサイクル関連施設の整備を図るほか、ごみ発電等余熱利用施設の設備整備を促進することが示された⁵⁾。続く2003年（平成15年）に策定された整備計画において、焼却せざるを得ないごみについて、焼却時に可能な限り発電を実施し、サーマルリサイクルを推進する目標が掲げられた⁶⁾。また、2008年（平成20年）に策定された整備計画では、地球温暖化防止にも配慮した廃棄物処理施設の整備として、廃棄物発電の導入、廃棄物発電のネットワーク化による安定した電力の供給、焼却施設から発生する中低温熱についての業務施設等での利用を進める旨が示された⁷⁾。直近の2013年（平成25年）に定められた「第11次廃棄物処理施設整備計画」⁸⁾では、3Rの推進循環型社会の形成を進めていくために、廃棄物の排出抑制および適正な循環的利用を徹底した上で、適正な循環的利用が行われないものについては、適正な処分を確保することを基本とすることが示されている。また、強靱な一般廃棄物処理システムの確保として大規模災害等に備えて、広域圏で処理する体制を構築しておく必要があることや、その前提として災害時等における処理体制の代替性および多重性の確保の観点から、各施設が備えている能力を最大限発揮できるように常時設備を整備しておくことが示されている。加えて、地球温暖化防止および省エネルギー・創エネルギーへの取組みにも配慮した施設の整備を進めるため、期間中に整備されたごみ焼却施設の発電効率の平均値を16%（2012年度（平成24年度）見込み）から21%（2017年度（平成29年度））に高めることを目標として掲げている。

(3) 循環型社会形成交付金制度

環境省は2005年（平成17年）に「循環型社会形成交付金制度」を創設し、循環型社会を目指す市町村の自主性と創意工夫に基づいた廃棄物処理・リサイクル施設の整備を支援してい

る。こうした支援により、地域における生活環境の保全を確保しつつ、3Rの推進や高効率ごみ発電等の地球温暖化対策の推進を図っている。施設の更新（新規建設）を対象にしたメニューについては、2009～2013年（平成21～25年）までの期間は、ごみ焼却処理時に生じるエネルギーの有効利用を一層進めることを目的に、高効率発電施設に対する交付率を1/2に嵩上げて積極的に支援してきた⁹⁾。続く2014年（平成26年）からは高効率エネルギー回収および災害廃棄物処理体制の強化の両方に資する包括的な取り組みを行う施設に対して交付対象の重点化を図るため「エネルギー回収型廃棄物処理施設」¹⁰⁾を新たに創設し、現在も運用している。注記）2018年（平成30年）までの時限措置

また、現在稼働している施設のうち、建設後20年以上経過している施設が増えており、今後こうした施設の建て替え需要が高まってくることが予想される。そのため、施設整備の手段として機能強化と長寿命化を両立させるような基幹的改良事業の重要性が高まっており、市町村等が策定した長寿命化計画に基づいたごみ焼却施設等の基幹的設備改良により、既存の社会資本ストックである施設の長寿命化および発電設備や省エネ設備等の導入による地球温暖化対策を行う市町村等を支援するメニューも設けられている¹¹⁾。

(4) エネルギー対策特別会計の活用

エネルギー対策特別会計とは、石油石炭等を財源とした省エネ・新エネ推進等のエネルギー対策を実施する特別会計であり、税制による地球温暖化対策を強化するとともに、エネルギー起源の二酸化炭素排出抑制のための諸施策を実施していくためのものである。

環境省では、廃棄物分野における地球温暖化対策の強化を図ることを目的として、例えば次の事業を創設している¹²⁾。

- ①CO₂排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業
- ②廃棄物発電の高度化支援事業
- ③エネルギー起源CO₂排出削減技術評価・検証事業

1.1.2 再生可能エネルギーに関する動向

(1) 新エネルギー政策

国内におけるエネルギー政策は1970年代のオイルショックを契機として、石油代替エネルギーの開発導入促進や省エネ化の推進を目指して様々な施策が行われた。以下に、廃棄物発電に関する動向を記す。

1980年（昭和50年）に制定された「石油代替エネルギーの開発及び導入の促進に関する法律」に基づき、新エネルギー導入に向けた電力会社の自主的取り組みとして廃棄物発電等からの余剰電力を一定の価格で購入するメニューが1992年（平成4年）に提示された。1994年（平成6年）には、エネルギー安定供給の確保と地球温暖化防止の観点から二酸化炭素の排出量削減を図るために「新エネルギー導入大綱」が定められ、廃棄物発電設備の規模を当時の46万kW程度から、2000年末までに200万kWに、2010年は400万kWに拡大する目標

が掲げられた。さらに 1998 年（平成 10 年）に策定された「長期エネルギー需給見通し」では、1997 年（平成 9 年）の京都議定書（COP3）における二酸化炭素排出量の削減目標を踏まえて、新エネルギーとしての廃棄物発電は 2010 年に 500 万 kW の目標が設定された。この「長期エネルギー需給見通し」は、2015 年（平成 27 年）にも改訂されており、2030 年度におけるバイオマス発電の導入見込量として、一般廃棄物等は 124 万 kW となっている。既導入量 78 万 kW から約 50 万 kW 増加する見込みである¹³⁾。

なお、2005～2006 年（平成 17～18 年）にかけて開催された総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会において、新エネルギーの概念範囲の見直しが行われ「再生可能エネルギー」のうち、その普及のために支援を必要とするものが「新エネルギー」と位置づけられた¹⁴⁾。

(2) RPS 法と固定価格買取制度

2003 年（平成 15 年）に電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法（RPS 制度）が施行され、電気事業者に対して毎年、販売電力量に応じた一定量の新エネルギーの利用が義務付けられた。

2012 年（平成 24 年）に電気事業者による再生可能エネルギー電気の調達に関する特別措置法（FIT 制度）の施行により、電気事業者が再生可能エネルギー電気（太陽光、中小水力、風力、バイオマス、地熱発電）を買取ることを義務付け、その費用は需要家が負担することになった。買取る電気は電力会社を通じて需要家に供給され、電力会社は電気料金と合わせて賦課金を回収する。電力会社は再生可能エネルギー電気を一定期間、固定価格で買取るが、この買取期間ならびに買取価格については、経済産業大臣が決定する。現在、廃棄物発電の場合、ごみ中のバイオマス分に対して調達価格は 17 円/kWh で、調達期間は 20 年間となっている¹⁵⁾。

(3) 改正電気事業法

2016 年（平成 28 年）4 月に改正電気事業法が施行され、電力小売事業の全面自由化と電気事業類型の変更が実施された。これに伴い発電事業、送配電事業および小売電気事業がライセンス制となり、小売電気事業者は全ての需要家に供給することが可能となった。システムを利用して送電を行うごみ焼却施設も“発電所”として取り扱われるため、基本的に計画値同時同量制度に伴うシステム利用ルールの対象となる。なお、一定の要件を満たした場合には法令上の「発電事業者」として位置づけられる¹⁶⁾。廃棄物発電は、これまで成行きを送電であったものの、上記の計画値同時同量制度等へ対応していく必要があり、地域の中核的かつ低炭素な地産エネルギーである廃棄物エネルギーをより主体的に、積極的に管理・利用していくことが求められる。

1.2 廃棄物発電技術

1.2.1 ごみ焼却炉ボイラ（廃棄物発電ボイラ）

本技術は、ごみの焼却処理時に出る廃熱を有効利用するシステムである。一般家庭等からご

み焼却施設に収集されたごみは、施設内のごみピットに貯められた後、ごみクレーンを用いて焼却炉内に供給される。この焼却炉の形式によってストーカ式、流動床式等に大別される。炉で焼却されたごみは灰（主灰）となり回収される。一方、ごみの燃焼熱により高温となった排ガスは、ボイラにより熱回収され 200～300℃程度まで冷却される。その後、排ガス処理工程を経て煙突より放出される。図 1.2 にストーカ炉方式の連続運転式焼却施設の構成例を示す。図から分かるように焼却施設は、受入れ・供給設備、燃焼設備、燃焼ガス冷却設備、排ガス処理設備、余熱利用設備、通風設備、灰出し設備、給水設備、排水処理設備等から構成される。

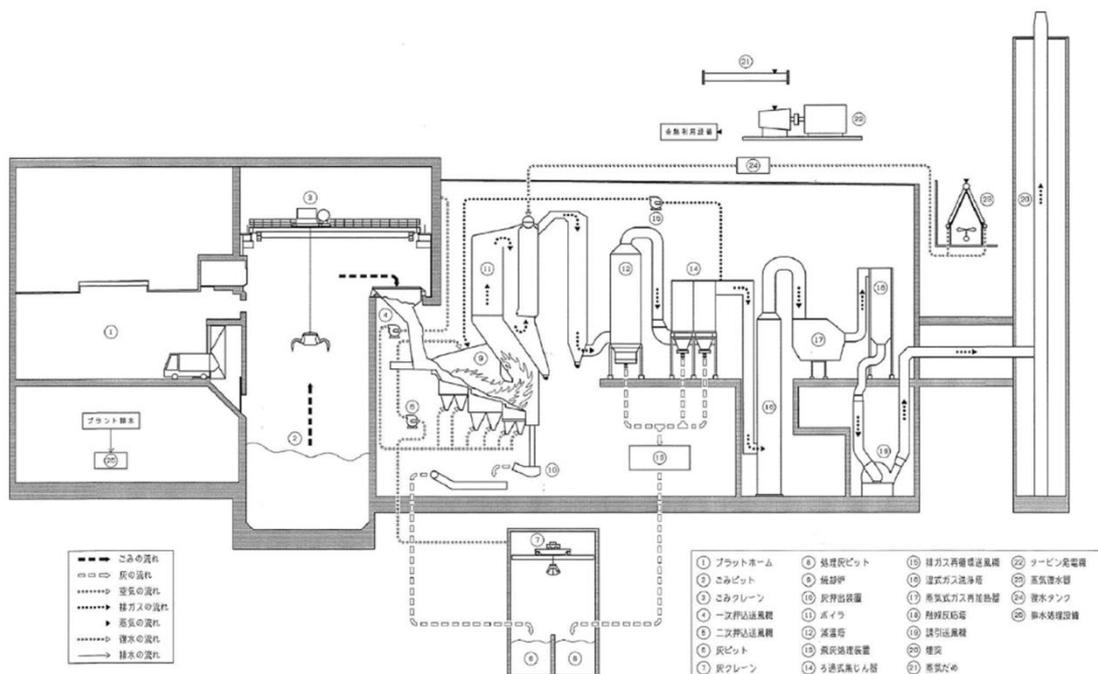
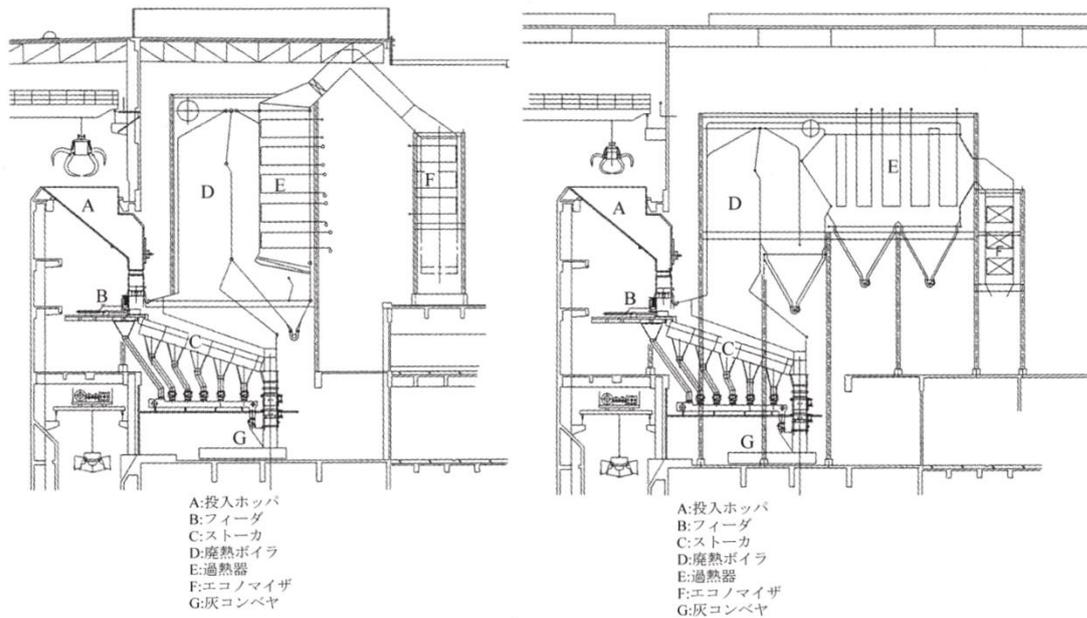


図 1.2 連続運転式焼却施設の設備例（ストーカ炉方式） 17)

燃焼ガス冷却設備であるボイラは、主に給水装置、ボイラ水に含まれる酸素・炭酸ガスなど非凝縮性ガスを除去する脱気器、脱気されたボイラ水を加熱する節炭器（エコノマイザ）、燃焼排ガスによって飽和蒸気を発生させる蒸発器管、得られた蒸気を汽水分離するドラム、過熱蒸気を得る過熱器管から構成される。過熱器管は管内を流れる蒸気の温度が低い方から 1 次、2 次、3 次過熱器管と複数の管群から構成されている。過熱器管を経た蒸気は、蒸気タービン・発電機に供給された後、その排気蒸気は、蒸気復水器で復水され再びボイラに給水される。ボイラの構造としては、図 1.3 に示すように過熱器が縦に配置されたインテグラル型と水平方向に延びているテールエンド型がある。



(a)インテグラルボイラ

(b)テールエンドボイラ

図 1.3 廃棄物発電ボイラの例¹⁷⁾

ランキンサイクルである廃棄物発電ボイラは、理論的にはタービン入口温度ならびに圧力が高いほど、また出口圧力が低いほど熱効率は向上する。そのため、発生させる蒸気（タービンに供給する蒸気）が高温高圧であるほど発電出力は大きくなる。実際の設計においては、入口蒸気温度はボイラ過熱器管の耐食性を考慮して決められることが多い。また、出口圧力は復水器冷却温度から制約を受けることになる。これはタービン出口の蒸気は湿り状態となっているため、ある程度の湿り度以上になるとタービン低圧部がドレン（水滴）により激しく損耗するためである。この損耗を防ぐために入口圧力を高める必要があるが、その場合は入口温度もそれに応じて高くする必要がある。

1.2.2 欧州および国内における廃棄物発電ボイラの変遷

(1) 欧州

欧州において、廃棄物発電技術は石炭火力発電から展開された。廃棄物発電で先進的なドイツでは1960年代から500℃を超える条件での発電が行われてきたが、ボイラ管の腐食により1975年以降は450℃以上の蒸気温度を採用した施設は減り、現在では4~6 MPa×400~450℃程度のボイラが主流となっている¹⁸⁾。

2005年（平成17年）における廃棄物焼却施設の平均規模は500 t/日程度¹⁹⁾であり、これは同年の国内平均規模の約3倍に相当する。大型化が進んでいる理由は、その多くが地域への熱電供給拠点として貢献しているためである。また、エネルギー回収効率を可能な限り高めるため、外部過熱器や再熱サイクルを採用している事例も多い²⁰⁾。

2001年（平成13年）に策定された「再生可能エネルギー電源の導入促進に関する指令」

において、廃棄物の一部が再生可能エネルギー源として位置づけられた。2020年までにEU全体のエネルギー消費量の20%を再生可能エネルギーで賄う目標が「再生可能エネルギー利用促進指令」(2009年策定)にて掲げられ、各国において目標を達成すべく廃棄物発電が活用されている²¹⁾。

(2) 国内

日本初の廃棄物発電施設は1965年(昭和40年)に竣工した蒸気条件350℃の大阪市西淀清掃工場である。処理規模は400t/日(200t/日×2炉)で、蒸気条件2.3MPa×350℃、発電出力5,400kWと、ごみの焼却処理時に出る廃熱を有効利用する取組みであったが、過熱器管の高温腐食による損傷事故が発生した。そのため、それ以降安定的なごみ処理を最優先として、長らくの間3MPa×300℃以下の条件に抑えられていた。その後、1991年(平成3年)から新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)を中心としたプロジェクトにより9.8MPa×500℃ボイラ、発電効率30%(実用規模相当)を目標とした高効率発電ボイラの開発が進められた²²⁾。この開発が契機となり、1995年(平成7年)に蒸気条件3.7MPa×380℃のボイラが建設され、それ以降4MPa×400℃ボイラの施設が出てくるようになった。図1.4は(公財)廃棄物・3R研究財団が発刊した「ごみ焼却施設台帳(平成21年度版)全連続燃焼方式編」²³⁾を用いて、国内における廃棄物発電ボイラの蒸気条件の推移を整理したものである。先述の通り4MPa×400℃級ボイラは1990年代後半から導入が進んできているものの、蒸気条件は頭打ちになっていることが分かる。

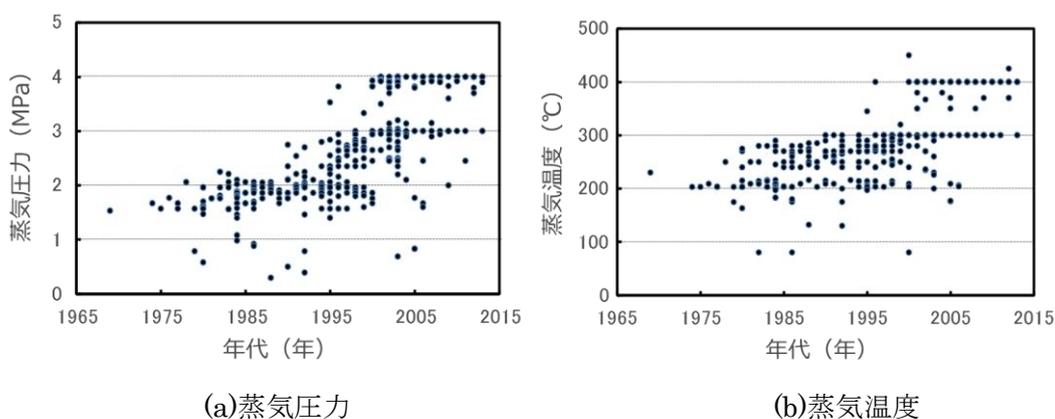


図 1.4 国内における廃棄物発電ボイラの蒸気条件の推移²³⁾

環境省が毎年度報告している平成27年度の一般廃棄物処理事業実態調査の結果²⁴⁾によると、2015年度(平成27年度)末におけるごみ焼却施設数は1,141施設ある。このうち、発電設備を有する施設は348施設と全体の30.5%程度である。発電施設における平均発電効率は12.59%であり、潜在的な発電能力が十分あることが分かる。図1.5は2009年度(平成21年度)以降の発電効率20%以上の施設数の推移を整理したものである²⁴⁾。図より2014年度(平成26年度)に大きく伸びていることが分かるものの、全体の施設数に対しては10%程度と

占める割合としては高くない。

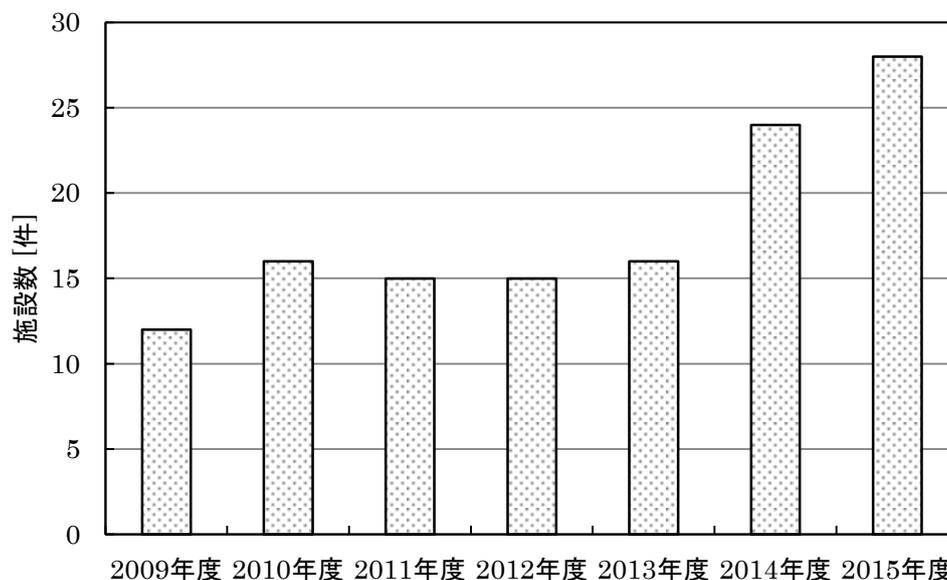


図 1.5 発電効率 20%以上の施設数の推移²⁴⁾

1.3 高温腐食機構

廃棄物発電ボイラにおいて高効率化に対する課題は高温腐食によるボイラ管の腐食損傷である。この高温腐食は、ごみとして持ち込まれる多種多様な物質に含まれる塩化物系と硫酸塩系の化合物のほか、炉内でも生成するこれらの化合物による複合的な高温腐食が問題となり、加えて環境独特の不均一性あるいは時空（間）的ゆらぎのため、塩化-硫化-酸化を基本とする多様な反応素過程が関わった複雑な腐食の様相を呈することが特徴とされている²⁵⁾。

高温腐食機構に関する研究は、これまで数多くある。付着灰中における腐食に関与する様々な反応については、例えば Krause²⁶⁾や Miller ら²⁷⁾の研究が広く知られている。図 1.6 は、長沼ら²⁸⁾が整理した伝熱管表面で生じる腐食機構に関する概略図である。この図からも様々な反応が関与していることが分かる。

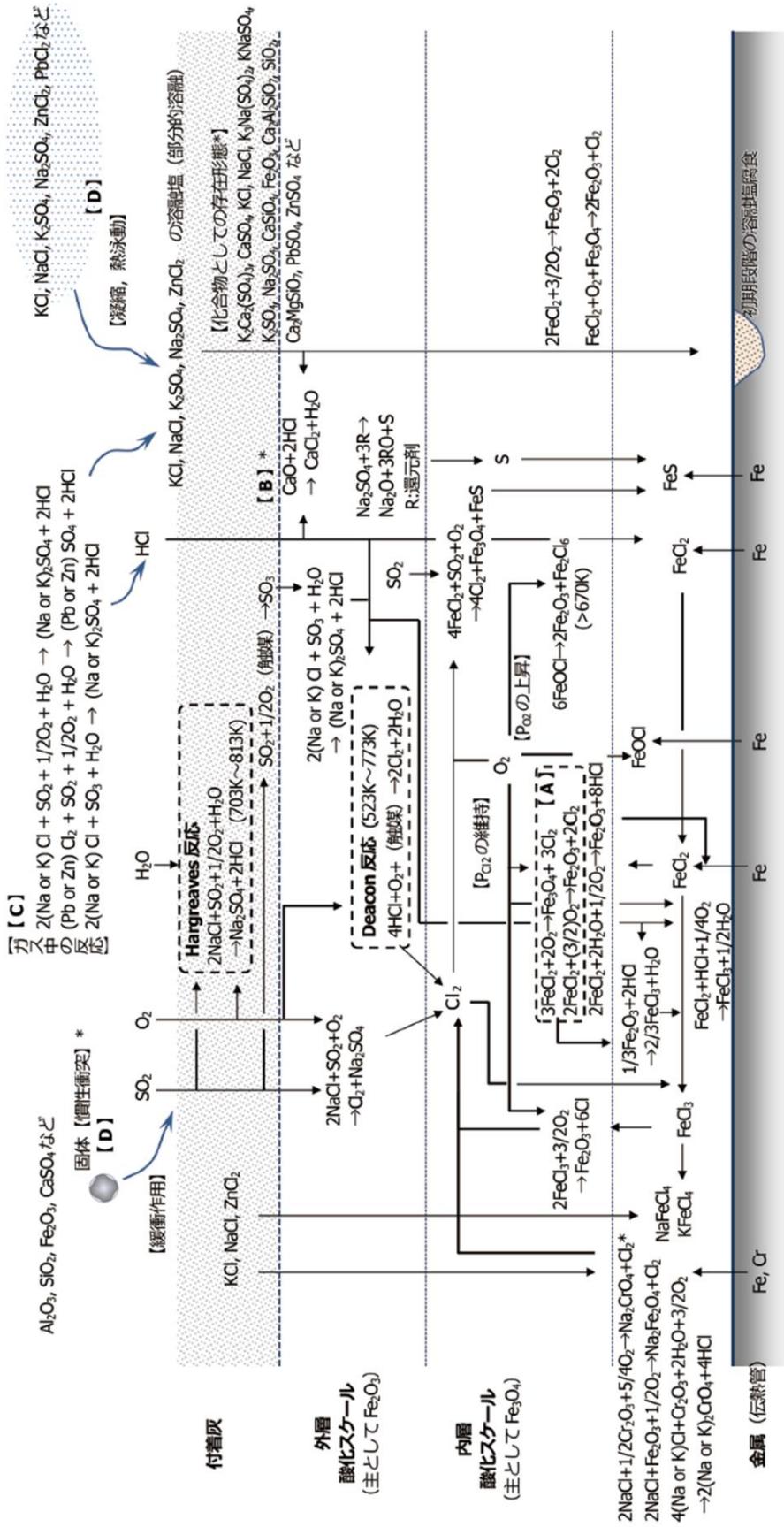
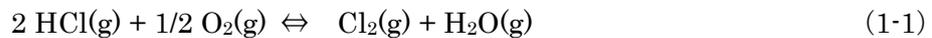


図1.6 ボイラ伝熱管の高温腐食反応²⁸⁾

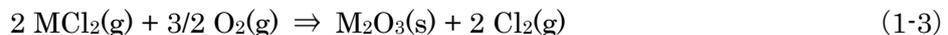
1.3.1 腐食反応

ごみ中に含まれる塩化カリウムや塩化ナトリウムといったアルカリ塩化物は焼却時に蒸発し、ガス状で燃焼排ガスとともに搬送される。搬送過程では、ボイラで熱回収されることによりガス温度は次第に低下するため、排ガス中に含まれるガス状のアルカリ塩化物は凝縮・固化する。固化したアルカリ塩化物の一部は、他の灰粒子とともに過熱器管に衝突する。初期段階では、衝突した灰が全て伝熱管に捕捉されるのではなく、粒径数 μm のものは主に熱泳動により、それ以下または揮発した灰からは凝縮粒子が分子拡散によって付着し初期付着層を形成する。この初期付着層に対して様々な粒径の灰粒子が捕捉され付着灰を形成する²⁹⁾。なお、過熱器管表面で凝縮しバインダーとして機能することもある。

管付着灰中では燃焼ガス中の塩化水素が、鉄や銅などの金属酸化物が触媒となり、式 (1-1) に示す Deacon 反応によって、排ガス中の塩化水素と酸素により塩素ガスが発生することがある³⁰⁾。

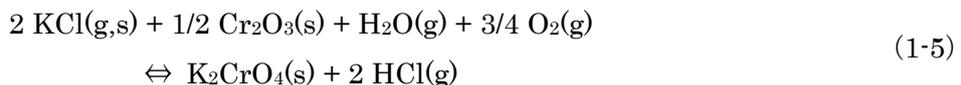


酸素濃度が低い場合、塩素ガスは金属と反応して塩化物を生成する (式 (1-2))。生成した塩化物は蒸気圧が高いため、揮発が進むことになる。揮発した金属塩化物は金属表面から拡散していく中、周囲の酸素分圧が高くなることで金属酸化物となり、式 (1-3) のように再び塩素ガスを生成する。生成した塩素ガスの一部は式 (1-2) の反応に供されることになるため式 (1-1) ~ 式 (1-3) のサイクルが繰り返されることになり、腐食損傷が加速的に進行することがある。



M : 金属

式 (1-4) は Hargreaves 反応と言われており、430~540°C の範囲において SO_2 との反応により塩化水素が生じることが熱力学的平衡論を用いて検討されている³¹⁾。同じように塩化水素が生成する反応として、Pettersson ら³²⁾はアルカリ塩化物が保護皮膜である酸化クロムと式 (1-5) に示す経路で反応するモデルを示している。これにより、保護皮膜の保護性は消失するとともに塩化水素が生成する。



酸素と塩化水素が共存する場合、Cr 系や Fe 系において酸化と塩化反応が同時に進行するオキシクロリネーション反応により低融点の塩化物を生成することで加速的な腐食が生じることがある。例えば SUS 系の場合、 Cr_2O_3 が保護性皮膜として機能するが、この反応によって揮発性の高い CrO_2Cl_2 に変化する可能性が指摘されている³³⁾。

また、付着灰中に存在するアルカリ塩化物は低融点溶融塩を形成する。溶融塩の種類と融点の 1 例を表 1.2 に示す³⁴⁾。表から分かるようにアルカリ金属塩化物と鉛や亜鉛といった重金

属類が存在すると 500 °Cを下回る低融点の物質が形成される。溶融塩腐食は、溶融塩を媒体とする電気化学的機構によるものである³⁵⁾。アノード反応は金属の溶解反応、カソード反応で主なものは雰囲気から溶解した酸素と水の還元反応が挙げられる³⁶⁾。

過熱器管に生じる激しい高温腐食は、付着灰中に含まれる塩化物/硫酸塩の共晶塩に起因する溶融塩腐食であるとの考え方と塩化水素を含む燃焼ガスによる腐食であるとの考え方に大別されるが、付着灰の融点以上の温度領域では溶融塩腐食と推察されている³⁷⁾。溶融塩腐食では、溶融塩の融点以上の温度域では、腐食速度が急激に上昇することが多く報告されている³⁸⁾。この理由として、管表面温度が高いほど、付着灰中の溶融成分が増加し腐食が加速されると言われている。なお、500 °C以上の高温域では、塩化物と硫酸塩からなる共晶塩系も溶融することになるため、厳しい腐食環境となる。

表 1.2 溶融塩の種類と融点³⁴⁾

物質名	融点(°C)
NaCl-KCl	660
NaCl-Na ₂ SO ₄	623
NaCl-K ₂ SO ₄	756
NaCl-PbCl ₂	415
NaCl-ZnCl ₂	262
NaCl-ZnSO ₄	305
KCl-Na ₂ SO ₄	720
KCl-K ₂ SO ₄	636
KCl-PbCl ₂	429
KCl-PbSO ₄	403
KCl-ZnCl ₂	232
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	384
NaCl-KCl-Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	518

1.3.2 曝露温度（管表面温度，ガス温度）の影響

川原¹⁸⁾は管表面温度とガス温度の差が大きいほど、付着灰中の塩化物濃度が高く溶融塩の融点が低下することを報告している。温度勾配によって生じる熱応力が酸化スケールに影響を及ぼし、保護皮膜の損傷やスポーリングが増加し付着速度が速くなる可能性があることを報告している³⁹⁾。

炭素鋼の腐食減肉量の管壁温度依存性として、図 1.7 が一般的に多く引用されている⁴⁰⁾。図から分かるように管壁温度が 320 °Cまでは腐食量は非常に少ないが、320 °Cを超えたあたりから腐食量は急激に増加する。これは伝熱管付着灰中に含まれる低融点の溶融塩による腐食が管壁温度の上昇に伴って激しくなるためである。

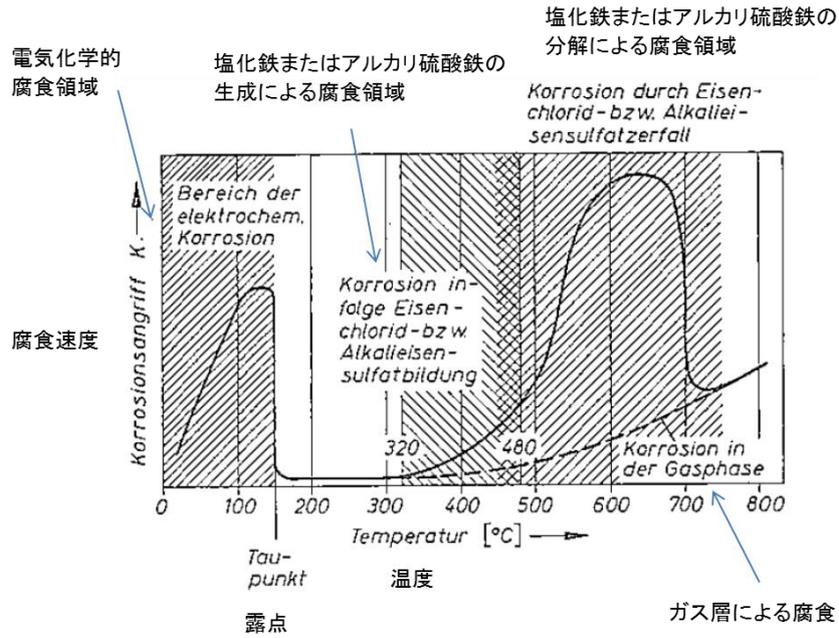


図 1.7 炭素鋼における腐食量の温度依存性⁴⁰⁾

図 1.8 は都市ごみ焼却炉を用いた腐食試験から推定した、燃焼排ガス温度あるいは流動層温度と伝熱管表面温度をパラメータとした伝熱管表面の腐食形態を示したものである。図に示すように曝露温度によって「激しい腐食量域」、「腐食進行領域」、「軽腐食領域」、「腐食しない領域」の4つの領域が存在するとしている⁴¹⁾。

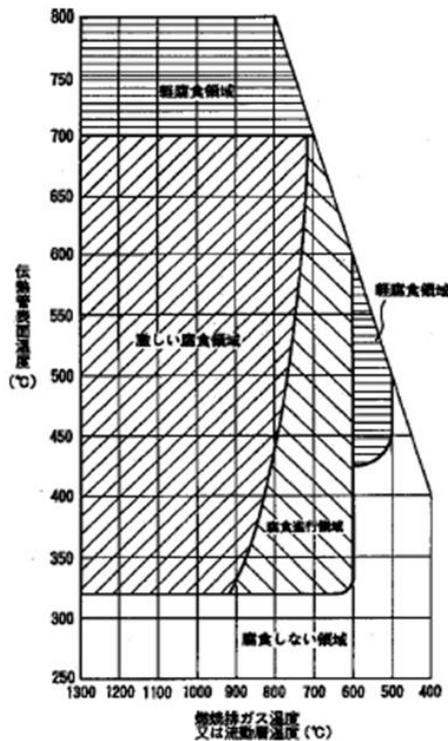


図 1.8 燃焼排ガス温度と管路表面温度による腐食の関係⁴¹⁾

1.3.3 高温腐食に関する既往の研究

(1) 材料開発

ボイラ管のうち過熱器管の高温腐食を抑制するため、耐食性の高い管材質や管表面の改質技術について多くの研究が進められてきている。

1) 金属材料

国内においては、25Cr-20Ni系のステンレス鋼であるSUS310系材料が過熱器管材料として適用されている事例が多い。なお、一般的には350℃以下となる金属温度条件では炭素鋼が多く用いられる。

Siを多く添加したQSX鋼は蒸気温度400～450℃に対応する既存耐食性材料と同等以上の耐食性を有していることが示されている⁴²⁾。

1991年(平成3年)からNEDOを中心としたプロジェクトでは、神奈川県津久井郡に建設したパイロットプラントでの実証試験等にて、合金中の[Cr+Ni+Mo]総量の増加に伴い耐食性が向上することが見出されており、例えば500℃対応材料としてJHN24といった材料が開発されている。

表 1.3 過熱器管材料⁴³⁾

材料	組成
SUS310S	Fe - 25Cr - 20Ni
SUS310J1	Fe - 25Cr - 20Ni - 0.4Nb - N
QSX3	Fe - 25Cr - 23Ni - 3Si - Nb - N Low-C
QSX5	Fe - 25Cr - 23Ni - 3Si - 1.2Mo - Nb - N Low-C
Alloy825	Fe - 22Cr - 42Ni - 3Mo - 3Cu - 0.8Ti
Alloy625	Ni - 21Cr - 9Mo - 4Nb - 3.5Fe
JHN24	Ni - 20Ni - 18Mo - 0.7Nb - 2.5Fe

2) 表面改質技術

本技術の一つである金属溶射は、管表面に金属粒子を吹きつけ緻密で数100μm程度の厚みを有するコーティング層を形成させる。廃棄物発電ボイラにおいては、1990年代からフレーム溶射を中心に実用が始まり、耐久性の高いHVOF(High Velocity Oxy-Fuel)溶射へ発展してきた。溶射材料は腐食環境や要求される寿命、コストなどに応じて選定されるが、ニッケル基合金にボロンなどを含有させた自溶合金は、溶射後に表面を再熔融処理することで緻密な皮膜を形成させることができる。松原ら⁴⁴⁾は蒸発管を対象とした自溶合金溶射の適用事例について報告している。また最近では、耐腐食性と灰付着抑制効果に優れた溶射材料の開発なども報告されている⁴⁵⁾。

肉盛溶接は管表面に耐食性の高い金属を溶着させるものである。Alloy625はメンテナンスコストが低く、高い伝熱性ならびに低いファウリング傾向にあることが報告されている。

また、雰囲気から拡散させた元素の合金層を母材表面に形成させることで、材料に耐食性や耐磨耗性などの機能をもたせる表面改質法もある。

(2) 添加剤による抑制技術

高温腐食は、燃焼時に生成するばいじんの一部がボイラ管表面に付着した付着灰中で生じることから、添加剤を用いて灰付着量の低減や、灰の腐食性そのものを抑える手法がある。例えばバイオマス焚きボイラにおける灰付着対策として、ゼオライトやカオリンの添加効果が報告されている⁴⁶⁾。石谷ら⁴⁷⁾は重油焚きボイラを対象にして、マグネシウム化合物を添加することで熔融塩の融点を高めて、高温腐食を抑制する効果について示している。また、S.Karlsson⁴⁸⁾は硫黄成分の添加による腐食抑制効果を報告している。一方、長沼ら²⁸⁾は、こうした添加剤を用いた技術について、その効果は確認されているものの、研究開発途上のものが多く、添加剤の導入と灰処理量の増大によるコスト高が課題であると指摘している。

(3) 腐食モニタリング技術

ボイラ運転中におけるボイラ管の腐食速度を把握するため、電気化学測定法を適用した腐食モニタリング技術の実用化が鋭意進められている。W.M.Cox ら⁴⁹⁾はごみ焼却施設において、また J.Mahanen ら⁵⁰⁾は石炭と木質系バイオマスの混合物や RDF を燃料とした循環流動床ボイラにおいて実施した腐食モニタリング試験について報告している。西方ら⁵¹⁾や中川⁵²⁾はごみ焼却炉を対象とした試験法について報告している。また、亀井ら^{53),54)}は廃棄物発電ボイラの蒸気温度が約 300℃以上の過熱器管に適用可能となる、3 電極法を採用した腐食センサの開発をしており、国内のごみ焼却施設での試験にて腐食センサ近傍の過熱器管の腐食速度を間接的に監視できる可能性を示している。

1.4 研究目的および本論文の構成

廃棄物系バイオマス資源を燃料とする廃棄物発電は、低炭素社会形成に貢献するとともに、再生可能エネルギーの中で比較的安定した発電が可能なることから、分散型のエネルギー拠点としての機能が期待されている。また、既存技術であることから、その普及促進とさらなる高効率化が推し進められている。

廃棄物発電が進んでいる欧州においては、規模の差や施設運営に対する考え方に違いはあるものの、蒸気条件としては 4~6 MPa×400~450℃で運用されている。国内においても高効率化の必要性は広く認識されているものの、発電効率の伸びが鈍い原因として国内のごみ焼却施設におけるボイラ伝熱管材料の腐食耐久性に関する知見が乏しく、また導入によるメリットや維持補修に関する情報が少ないため、ごみの安定処理を第一義とする焼却施設において実績の少ない高効率発電技術の導入判断が難しいことが挙げられる。

そこで本研究は、高効率な廃棄物発電技術の普及促進を目指して、現状一般的に過熱器管材料として用いられている SUS310 系材料を対象に、ストーカ式焼却炉ボイラにおける高温腐食による腐食減肉特性について明らかにすることで、施設のライフサイクルコストに着目した設計に資する情報を蓄積するとともに、腐食機構を解明し過熱器管の長寿命化のための腐食抑制技術を開発することを目的とした。

具体的には、以下 (1) ~ (5) に示す研究テーマに取り組んだ。

- (1) 廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性 (第 2 章)
- (2) 廃棄物発電ボイラにおける腐食連続モニタリングと燃焼場の影響 (第 3 章)
- (3) ストーカ式廃棄物焼却炉ボイラにおける小粒径ばいじんの腐食性に関する研究 (第 4 章)
- (4) ストーカ式焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制材としての天然ゼオライトに関する研究 (第 5 章)
- (5) 天然ゼオライトを用いたごみ焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制技術の開発 (第 6 章)

本論文は以下のような構成・内容とした。

第 1 章では、本研究の背景として国内におけるごみ処理施設整備や廃棄物発電を取巻く環境について述べた。また、高効率化の普及に向けて解決すべき課題とし高温腐食とそれに関する既往の研究について述べ、本研究の目的やそれぞれの研究の構成を示した。

第 2 章では、ボイラ管材質の腐食耐久性を調べる従来の曝露試験法に比べて短時間での評価が可能となる試験手法を確立し、本評価手法を用いて実環境において一般的に過熱器管材料として用いられるステンレス鋼 (SUS310J1) の様々な曝露温度環境下腐食減肉特性を明らかにした。

第 3 章においては、電気化学的な手法を用いて腐食速度を計測する腐食センサを用いて、ステンレス鋼 (SUS310J1) の腐食減肉速度の連続モニタリングをするとともに、減肉速度の変化に及ぼす運転条件のパラメータ調査を行った。

第 4 章では、腐食要因である過熱器管付着灰の影響を把握するため、カスケードインパクトを用いてばいじん採取を行い、粒度の異なる灰それぞれの腐食性を高温腐食試験装置にて調べた。また、強い腐食性を有しているばいじんに注目して、このはいじんの発生に及ぼす燃焼条件の影響について調査した。

第 5 章では、第 4 章までの知見に基づき考案した、腐食性の強いばいじんと同程度の粒子径の抑制材をボイラ内に供給し過熱器管に付着させることで腐食を抑制する腐食抑制技術において、効果的な抑制材を調査するとともにガス状成分の除去特性についても調べた。

第 6 章では、抑制材として最も効果が高かった天然ゼオライトを用いて、約 5.5 ヶ月間の実証試験を行い抑制効果について確認した。また、得られた結果に基づきモデルプラントによる事業性評価を行った。

第 7 章 総括では、本研究を総括するとともに、成果を受けて事業化 (製品化) した高効率廃棄物発電ボイラの事例や将来の展望について示した。

研究の全体構成を図 1.9 に示す。

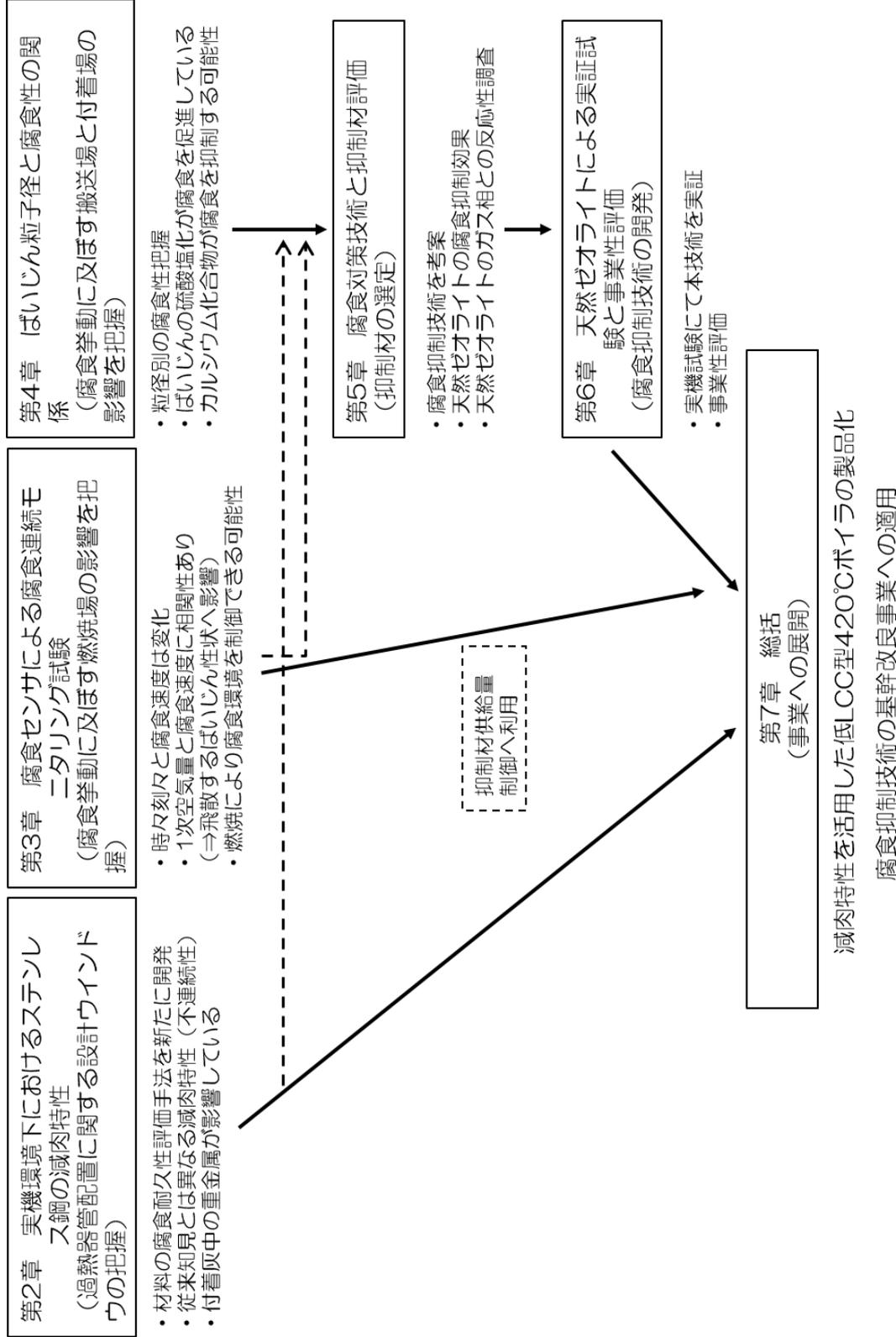


図1.9 本研究の全体構成

参考文献

- 1) 環境省：長期低炭素ビジョン（平成 29 年 3 月）
- 2) 環境省：地球温暖化対策計画（平成 28 年 5 月）
- 3) 環境省：2015 年度（平成 27 年度）の温室効果ガス排出量（確報値）について
- 4) 例えば，LSA 環境講演会（主催 NPO 最終処分場技術システム研究協会）配布資料
- 5) 環境省：廃棄物処理施設整備計画の推進について；<http://www.env.go.jp/hourei/11/000367.html>（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 6) 環境省：廃棄物処理施設整備計画の概要；<http://www.env.go.jp/press/files/jp/4965.pdf>（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 7) 環境省：廃棄物処理施設整備計画；http://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0320-01/ref03_2.pdf（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 8) 環境省：廃棄物処理施設整備計画；<https://www.env.go.jp/press/files/jp/22341.pdf>（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 9) 環境省：高効率ごみ発電施設整備マニュアル（平成 22 年 3 月改訂）
- 10) 環境省：エネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアル（平成 28 年 3 月改訂）
- 11) 環境省：廃棄物処理施設の基幹的設備改良マニュアル（平成 27 年 3 月改訂）
- 12) 環境省：エネルギー対策特別会計における補助・委託等事業（平成 29 年度）
- 13) 資源エネルギー庁：長期エネルギー需給見通し関連資料（平成 27 年 7 月）；http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/mitoshi/pdf/report_02.pdf（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 14) 経済産業省：総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会 中間報告（平成 18 年 11 月）
- 15) 資源エネルギー庁：再生可能エネルギー固定価格買取制度ガイドブック（2017 年度版）
- 16) 環境省：改正電気事業法に係るごみ焼却施設 Q&A；http://www.env.go.jp/recycle/waste/lc_manual/denkizigyohou_qa.pdf（閲覧日：2017 年 10 月 2 日）
- 17) 公益社団法人 全国都市清掃会議：ごみ処理施設整備の計画・設計要領（2017 改訂版）
- 18) 川原雄三：廃棄物燃焼発電ボイラにおける高温腐食機構と耐食材料の研究，東北大学 博士論文（1998）
- 19) ISWA, Working Group on Thermal Treatment of Waste : Energy from Waste State-of-the-Art-Report Statistics 5th Edition August 2006, p.5 (2006)
- 20) 古林通孝，辻勝久，田熊昌夫，山田明弘，栗田雅也，西野雅明：国外の廃棄物焼却炉における高効率発電のための焼却技術，廃棄物資源循環学会誌，Vol.26, No.2, pp.120-129（2015）
- 21) 鈴木良典：廃棄物発電の現状と課題，国立国会図書館 レファレンス，Vol.64, No.5, pp41-54（2014）
- 22) 例えば，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）：高効率廃棄物発電技術開発「従来型ストーカ炉発電等高効率化技術開発」事業原簿

- 23) (公財) 廃棄物・3R 研究財団：ごみ焼却施設台帳（平成 21 年度版）全連続燃焼方式編（2011）
- 24) 環境省：一般廃棄物の排出及び処理状況等（2017 年度）について
- 25) 吉葉正行：先進型廃棄物発電プラント環境における耐熱合金システムの複合型高温腐食損傷と対策，日本金属学会会報「まてりあ」Vol.38, No.3, pp203-211（1999）
- 26) H.H.Krause: High temperature corrosion problem in waste incineration systems, Journal of Materials for Energy Systems, Vol.7, No.4, pp.322-332（1986）
- 27) P.D.Miller, H.H.Krause, J.Zupan, W.K.Boyd: Corrosive Effects of Various Salt Mixtures Under Combustion Gas Atmospheres, CORROSION, Vol.28, No.6, pp.222-225（1972）
- 28) 長沼宏，佐々木頼明，成瀬一郎，義家亮，植木保昭，二宮義彦，Chen Juan，野口学，長洋光：廃棄物発電設備の灰付着と腐食に関する現状と課題，日本エネルギー学会誌，Vol.95, No.11, pp.1089-1104（2016）
- 29) 長沼宏：固体燃焼ボイラにおける灰付着低減技術，火力原子力発電 Vol.20, No.6, pp.558-564（2009）
- 30) 高橋幸男，塚上八十治，車地隆治，湯川憲一：高効率廃棄物発電技術開発プロジェクト耐食性スーパーヒーター用材料の開発 その 1 ごみ焼却炉高温腐食における付着灰の触媒作用，材料とプロセス，Vol.7, No.3, pp.670-673（1994）
- 31) 久保田宏，金谷健：ごみ焼却炉内での塩化水素生成および除去反応の熱力学的考察，公害と対策，Vol.15, No.8, pp.1115-1120（1979）
- 32) C.Pettersson, J.Pettersson, H.Asteman, J.-E.Svensson, L.-G.Johansson: KCl-induced high temperature corrosion on the austenitic Fe-Cr-Ni alloys 304L and Sanicro 28 at 600 °C, Corrosion Science, Vol.48, No.6, pp.1368-1378（2006）
- 33) 大塚伸夫：ごみ発電プラント用材料の高温腐食，第 21 回コロージョンセミナー，腐食防食協会，p.129（1994）
- 34) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，平成 4 年度成果報告書，p.42（1992）
- 35) 西方篤，嶋谷康彦，春山志郎：熔融塩化物中における Ni および Fe の腐食の電気化学的研究，日本金属学会誌，Vol.48, No.7, pp.705-712（1984）
- 36) 中川精和，松永康夫，湯川憲一：第 43 回腐食防食討論会講演集，p.177（1996）
- 37) 湯川憲一：ごみ焼却炉ボイラの高温腐食について，Zairyo-to-Kankyo, Vol.46, No.1, pp.3-7（1997）
- 38) Y.Kawahara, M.Kira: Corrosion Prevention of Waterwall Tube by Field Metal Spraying in Municipal Waste Incineration Plants, CORROSION, Vol.53, No.3, pp.241-251（1997）

- 39) 川原雄三：日本学術振興会，耐熱金属材料第 123 委員会研究報告，Vol.33, No.3, p.371 (1992)
- 40) V. K. Fassler, H. Leib and H. Spahn : Korrosionen an Mullverbrennungskesseln, Mitteilungen der VGB, Vol.48, pp.126-139 (1968)
- 41) 特開 2000-297613 号
- 42) 庄篤史，磯本辰郎：高効率廃棄物発電スーパーヒータ用ステンレス鋼管 Q₂SX の開発，山陽特殊製鋼技報，Vol.7, No.1, pp.20-28 (2000)
- 43) 吉葉正行：廃棄物処理プラント材料の開発動向，電気製鋼，Vol.83, No.1, pp.43-52 (2012)
- 44) 松原洋一，竹屋昭宏：自溶合金溶射によるボイラー蒸発管の長寿命化，高温学会誌，Vol.36, No.6, pp.281-287 (2010)
- 45) 成瀬一郎：環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書「伝熱管表面改質技術による廃棄物焼却炉発電効率の革新的向上」(平成 27 年 3 月)
- 46) L.Wang, M.Becidan, Ø. Skreiberg : Testing of Zeolite and Kaolin for Preventing Ash Sintering and Fouling during Biomass Combustion, Chemical Engineering Transactions, Vol.35, pp.1159-1164 (2013)
- 47) 石谷清幹，西川栄一，加治増夫，向出恵勇，船橋充：ボイラ高温腐食に対するマグネシウム添加剤の防食効果，日本機会学会論文誌(B編)，Vol.47, No.419, pp.1371-1379 (1981)
- 48) S.Karlsson : Reducing Alkali Chloride-Induced High Temperature Corrosion by Sulphur Containing Additives, Chalmers University of Technology (2015)
- 49) W.M.Cox, K.Davis, A.Fry, D.Swensen, M.D.Jong : Successful Real Time On-line Monitoring of High Temperature Corrosion in Oxyfuel and Other Combustion System ; http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/OCC3/Secured%20presentations/wk_8_W.%20M.%20Cox,%20OCC3%20presentation%20-%20Workshop%20-%20Tuesday%20pm.pdf (閲覧日：2017 年 10 月 2 日)
- 50) Jouni Mahanen, Kyosti Vanska, Edgardo Coda Zabetta : Corrosion monitoring in commercial CFBs, 22nd FBC (2015)
- 51) 西方篤，柴橋威光，張弓，水流徹，小林重夫，占部武生：ごみ焼却炉環境での腐食のモニタリング，材料と環境 97 講演集，pp.137-140 (1999)
- 52) 中川精和：ごみ焼却炉における腐食モニタリング法，日本金属学会会報「まてりあ」Vol.38, No.3, pp212-215 (1999)
- 53) 亀井裕次，藤井健一，水田明能，藤本裕史：ごみ焼却炉ボイラ向け高温腐食センサの適用温度の拡大，第 15 回環境工学総合シンポジウム，pp.203-206 (2005)
- 54) 亀井裕次，水田明能，藤井健一，藤本裕史，香西幸男：ごみ焼却炉向け高温腐食センサの実炉試験，第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，C1-2, pp.704-706 (2006)

第2章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性

2.1 緒言

廃棄物発電ボイラの高効率化を進めていく上では、実環境下でのボイラ伝熱管材料の曝露温度環境（ガス温度、管表面温度）と腐食耐久性に関する知見が極めて重要である。

高温腐食に対する材料の耐久性評価として、実験室試験では2004年に高温腐食試験として日本工業規格に制定された5種類（JIS Z 2290～2294）の方法¹⁾が代表的だが、これらは材料のスクリーニングや腐食機構の解明には非常に有効であるものの、実環境のようなガスの流れや灰の付着挙動を模擬できない。そのため、実機での腐食環境を模擬する試験としては、NEDOプロジェクトをはじめ、400℃級ボイラが普及しはじめた1990年代に各種材料を用いて多く実施されたプローブ試験^{2)~4)}が適している。しかし、この試験では試験前後におけるプローブの肉厚を計測して腐食減肉量を算出することから、試験時間が非常に長く、条件を変えた試験をいくつもすることは時間的、費用的に難しいといった課題がある。また、国外における400℃よりも高い条件での過熱器管の減肉量データや付着灰の組成等についての報告⁵⁾はあるものの、焼却処理しているごみ質が異なるため単純に活用することは難しい。

本章では、従来の耐久性評価試験に比べて短時間で材料の腐食耐久性に関する情報を得ることができる試験手法を確立し、一般的に過熱器管材料として用いられるステンレス鋼（SUS310J1）を対象に、国内の施設において様々な曝露温度環境下における、腐食による減肉量の増減傾向（以下、減肉特性と表記）に関する情報を得た。

2.2 評価試験

2.2.1 試験装置

試験装置は腐食量を評価するための腐食試験片（以下、試験片と表記）を複数個備える金属製の短管（外径42.7mm，SUS310J1）と、この試験片表面温度を所定の温度に制御するための空気を供給するブロウと、各データを記録するためのPCで構成される。短管部を炉内に設置した状態を図2.1に示す。

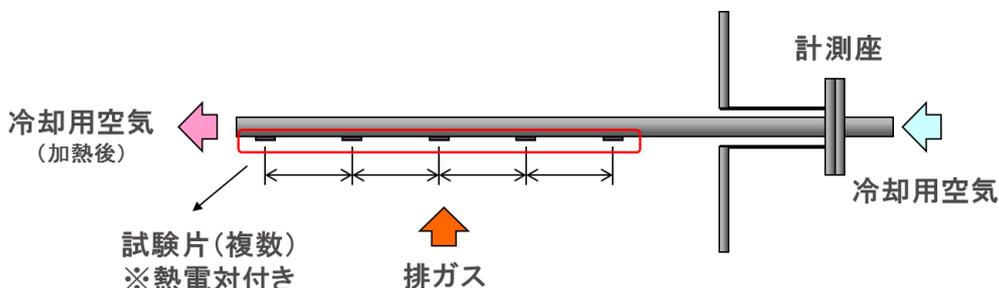


図 2.1 試験装置 模式図

試験片は外周面をネジ加工した絶縁部材を介して短管に取り付けられる。円柱部と先端にフランジ状に設けられた試験片板部との一体構造を有した試験片は、概略の寸法がφ11mm×

10 mm 高さで質量は 5 g 程度である。なお、試験片材質は試験目的に応じて炭素鋼やステンレス鋼、高耐食性鋼と任意に選定できる。

試験片部の内部にはアダプタ收容部が形成されており、この收容部には熱電対を保持する熱電対アダプタが着脱可能な状態で收容される。熱電対アダプタは熱電対の先端部を露出させた状態で保持しており、熱電対の先端部をアダプタ收容部の内壁面に接触させた状態で、軸線方向と直交する方向に貫通するピンにより位置を固定することで、試験片の表面温度が計測できる構造となっている⁶⁾。試験片部構造および短管取付状態を図 2.2 に示す。なお、構造を分かりやすくするため図の寸法は正確でない。腐食環境へ曝露されるのは試験片の上部側にある ϕ 11 mm の面である。

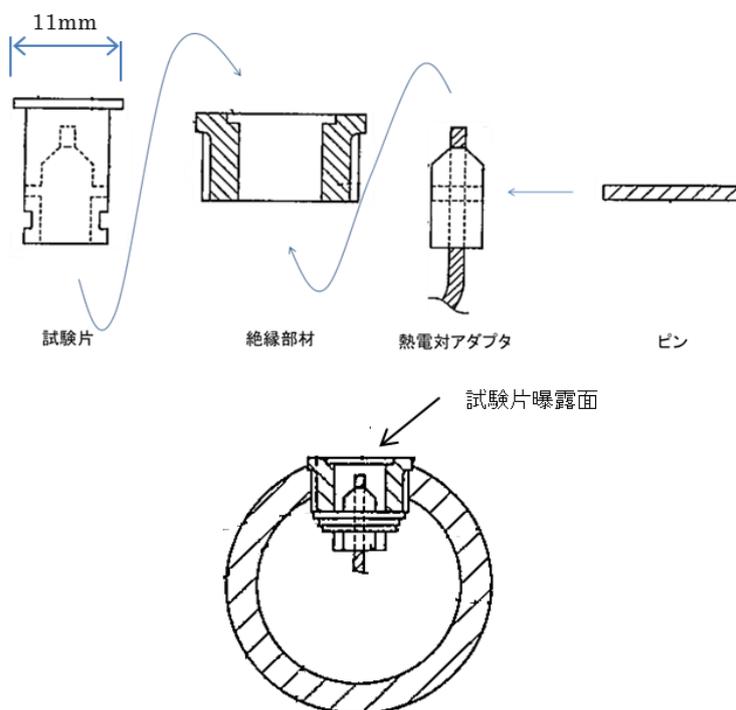


図 2.2 試験片部構造および短管取付状態

試験片温度は、試験片を支持する短管の内側に冷却用の空気を供給することで制御される。試験片は複数個設置しているので、予め決めておいた 1 つの試験片の温度は供給空気量により設定温度に制御されるが、残りの試験片温度は供給空気との熱交換量により決まってくる。

試験終了後は絶縁部材に試験片が固定されている状態で絶縁部材を短管から取り外し、ピンを抜いて試験片と熱電対アダプタを分離させた後、絶縁部材を破壊することで試験片を回収することができる。

2.2.2 試験方法

(1) 曝露試験

今回の試験では試験片としてステンレス鋼 (SUS310J1) を使用した。SUS310J1 は一般的

に高温側の過熱器管材質として用いられている。材質組成を表 2.1 に示す⁷⁾。

表 2.1 SUS310J1 の組成

成分	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	N
割合 [%]	≤0.10	≤1.50	≤2.00	23.00～ 27.00	17.00～ 23.00	Bal.	0.20～ 0.60	0.15～ 0.35

試験は処理規模の異なる全連続式のストーカ式焼却炉ボイラ 3 施設で実施した。

各試験片を支持する短管は、第 2 煙道や第 3 煙道にある既設の計測座やマンホールを改造して設置した専用座から煙道内に挿入した。同時に挿入する短管の本数は 1 本から 3 本である。また、試験片は短管 1 本当りに最大 5 個支持できるため、基本的には 5 個設置した。

約 2 週間の曝露期間中、複数の試験片のうち予め決めておいた 1 ヶ所の試験片の温度が設定値となるよう冷却用空気量を制御した。なお、試験片が曝露されるガス温度は短管を挿入した座の位置と運転状況により決まってくる。

それぞれの施設概要ならびに試験条件を表 2.2 に示す。ガス温度、試験片温度とも試験期間中の平均温度である。

図 2.3 に曝露後の作業手順を示す。短管を抜き出し、それぞれの試験片に付着している灰を採取する。そのあと、短管から試験片を取り外し、(2) で後述する脱スケール処理を施して質量計測を行う。

表 2.2 試験概要，試験条件

		施設A	施設B	施設C
処理対象物		一般廃棄物	同左	同左
処理規模		350 t/d×2炉	300 t/d×3炉	177 t/d×3炉
ボイラ形式		インテグラル型	同左	同左
蒸気条件		4 MPa×400 °C	同左	同左
曝露環境	ガス温度 (1分周期平均)	460～550 °C	415～560 °C	505～640 °C
	試験片温度 (1分周期平均)	337～457 °C	336～430 °C	365～480 °C
質量計測データ点数		33	43	25

曝露試験終了

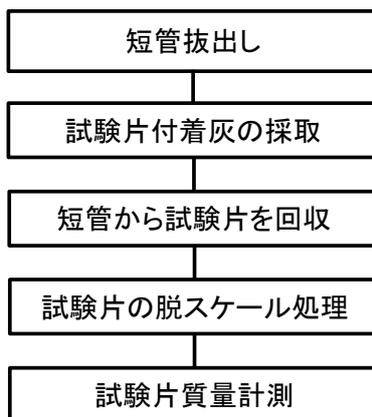


図 2.3 作業手順

(2) 試験片質量計測

試験前の試験片は評価面である試験片板部の表面を機械加工により滑らかな状態として、精密秤量にて質量を計測し記録しておく。

曝露試験後、試験片板部には腐食によって生成する酸化物等の腐食生成物（スケール）があるため、腐食減量を評価するには脱スケール処理が必要となる。そのため、取り外した試験片を日本工業規格「金属材料の高温腐食試験方法通則（JIS Z 2290）」に準拠して水酸化ナトリウム18% + 過マンガン酸カリウム3% 沸騰水溶液とクエン酸二アンモニウム10% 沸騰水溶液に交互に浸漬させて脱スケール処理し、試験前と同様に精密秤量にて質量を計測・記録した。

試験前後の試験片質量変化から曝露条件における腐食減肉量を算出した。

(3) 曝露環境調査

1) ばいじん濃度計測

曝露試験で短管を設置する位置にてばいじん濃度計測を行った。計測方法は JIS Z 8808 に準拠し、煙道内の計測位置における排ガス性状（温度、水分量、組成およびガス流速）に基づき等速吸引流量を算出した後、ガス吸引ノズルと内部に円筒ろ紙を備えたばいじん捕集器から構成されるばいじん捕集装置を煙道内に挿入し、吸引ノズルを計測位置に合わせてガスを等速吸引した。

本ばいじん捕集装置は、2つのばいじん捕集器を直列に配置しており、先端側の1つは煙道内に挿入して、もう1つは煙道外（炉外）に設置される。これは、煙道内ではガス状で捕集されない成分のうちガス温度の冷却に伴い凝縮・固化する成分を煙道外に設置した捕集器で採取することを目的としている。

ばいじん捕集器に設置する円筒ろ紙の計測前後の質量変化からばいじん量を算出し、ガス吸引量を用いてばいじん濃度を求めた。なお、煙道外のばいじん量は少ないため、煙道内での捕集工程 5 回につき 1 回の頻度で煙道外の捕集を行うこととした。

2) 塩化水素濃度計測

施設 B ならびに施設 C において曝露試験期間中に、第 3 煙道の計測座から排ガスを採取し、塩化水素ガス濃度計測計 HL-22 (京都電子工業 (株)) を用いて連続計測を実施した。

(4) 付着灰分析

試験片付着灰は試料冷却後、熱収縮の影響によりスケール層から剥離しやすくなるため、スケール層ごとに採取した。

採取した試料はガス側の灰層と管側のスケール層の 2 層から成っているが、この状態では灰層のみを回収できないため、試料を粉碎した後、スケール層を可能な限り除去してから供試灰とした。

1) Al, Fe

得られた供試灰を塩酸および硝酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理した後ろ過し、ろ液は保存した。沈殿物を強熱灰化後、フッ化水素酸と硫酸を加えて二酸化ケイ素を揮発させ、残渣をピロ硫酸ナトリウムで熔融した融成物を塩酸に溶解後、ろ液と合わせて ICP (誘導結合プラズマ発光分光分析装置 SPS3500DD ((株) 日立ハイテクサイエンス) にて測定した。

2) Na, K, Ca, Mg, Mn, Pb, Ni, Cr

得られた試料を硝酸とフッ化水素酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理した。塩類を温水で溶解してろ過後、ICP (誘導結合プラズマ発光分光分析装置 SPS3500DD ((株) 日立ハイテクサイエンス) にて測定した。残渣がある場合は熔融させ、融成物を塩酸に溶解した後 ICP にて測定し含量した。

3) Si

得られた供試灰を塩酸および硝酸で溶解し、過塩素酸を加えて加熱して白煙処理し、ケイ酸を脱水した後ろ過を行った。沈殿物を強熱灰化して無水ケイ酸とし、これにフッ化水素酸と硫酸を加えて二酸化ケイ素を揮発させ、その減量から算出した。

4) Cl

得られた供試灰に水と過酸化水素水を加えて、数分間煮沸した後、硝酸を加えて煮沸した。冷却後、硝酸銀水溶液を塩素含有量の当量以上に加えて塩化銀の沈殿を作成し、過剰の硝酸銀をチオシアン酸アンモニウム溶液にて滴定し塩素量を求めた。

5) SO₃

得られた供試灰を希塩酸で溶解し、加熱して数分間煮沸した。ろ過を行い、ろ液と洗液を加えて 300 mL とした。その液を煮沸近くまで加熱し、塩化バリウム溶液を徐々に加え硫酸バリウムの沈殿を作り、温所で一昼夜放置した後、沈殿をろ過・洗浄し 800 °C で灼熱後、放冷し沈殿量を秤量し SO₃ を求めた。

2.3 試験結果および考察

各施設で実施した曝露試験におけるガス温度と試験片温度の関係を図 2.4 に示す。図よりガス温度は 400～650 °C 程度、試験片温度は 330～480 °C 程度の範囲であることがわかる。ガス温度条件は施設 A および施設 B に比べて施設 C は高いデータが支配的である。また、試験片温度についても高い温度条件のデータは施設 C に多い。

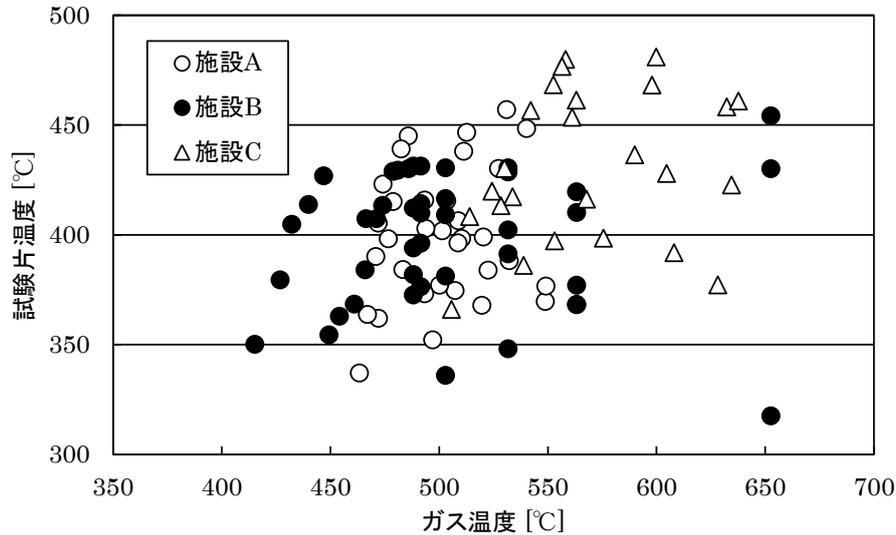


図 2.4 試験片曝露温度環境

腐食による減肉量の推算式として、たとえば式(2-1)が挙げられる²⁾。式(2-1)のように、腐食には様々な因子が独立して影響していることから、試験片減肉量に及ぼすガス温度や試験片温度の影響は、それぞれ温度領域を区分して評価した方が分かりやすいことが示唆される。

$$C=10^{-32} \cdot [Tg]^{5.65} \cdot [Tm]^{4.46} \cdot [HCl]^{0.291} \cdot [Cl]^{0.361} \cdot [Cr+Ni+Mo]^{0.292} \cdot [t] \quad (2-1)$$

C : 最大減肉量[mm]

Tg : ガス温度[°C]

Tm : メタル温度[°C]

HCl : 燃焼ガス中の HCl 濃度[ppmv]

Cl : 付着灰中の Cl 濃度[%]

$Cr+Ni+Mo$: 材料中の各成分量の合計割合[%]

t : 時間[h]

2.3.1 試験片温度の影響

試験片減肉量に及ぼす試験片温度の影響を調べるため、各施設のデータについてガス温度を 400～450 °C、450～500 °C、500～550 °C、550～600 °C、600～650 °C の 5 つの領域に分類した。それぞれのガス温度領域における試験片温度と試験片減肉量の関係を図 2.5(a), (b), (c), (d), (e) に示す。

図 2.5(a)～図 2.5(c)に示すガス温度 400～550 °C の領域では、試験片温度範囲 350～450 °C 程度における試験片減肉量はほぼ同程度か、400 °C 付近に極大値をもつ上に凸の関係が認められる。

次に図 2.5(d)と図 2.5(e)に示すガス温度 550～650 °C の領域においては、試験片温度が高くなるにつれて、試験片減肉量は大きく増加していることが分かる。

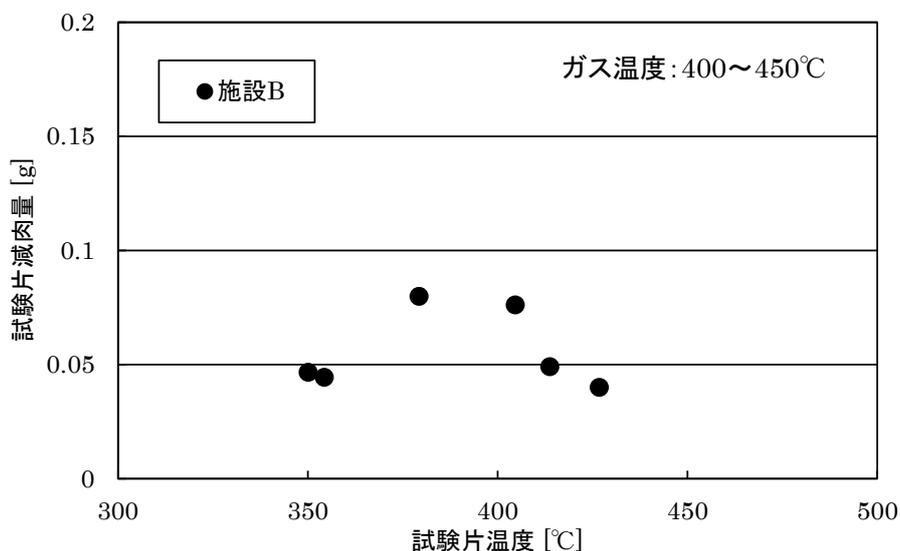


図 2.5(a) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 400～450 °C)

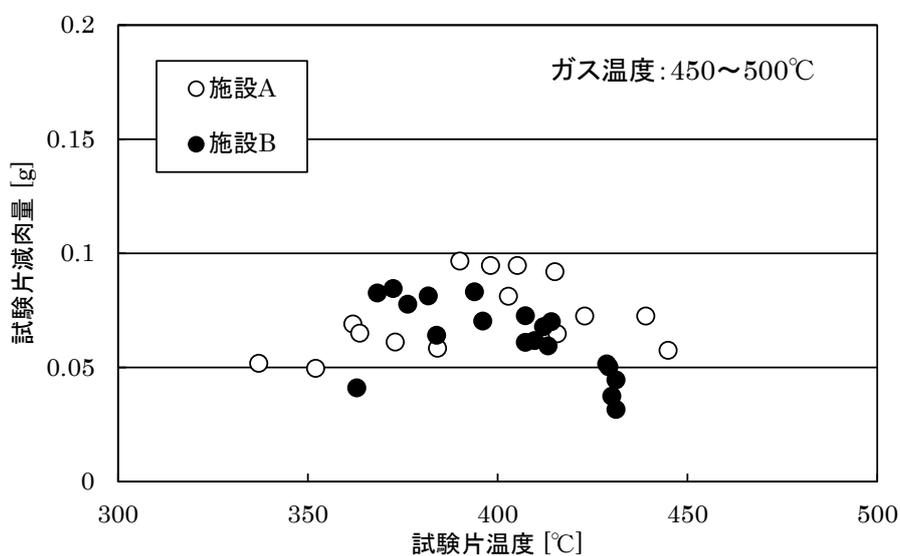


図 2.5(b) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 450～500 °C)

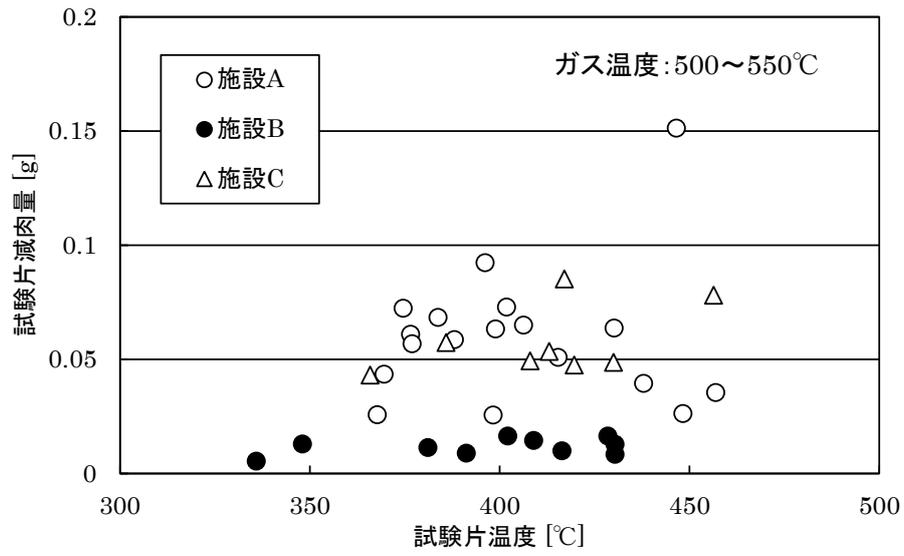


図 2.5(c) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 500~550 °C)

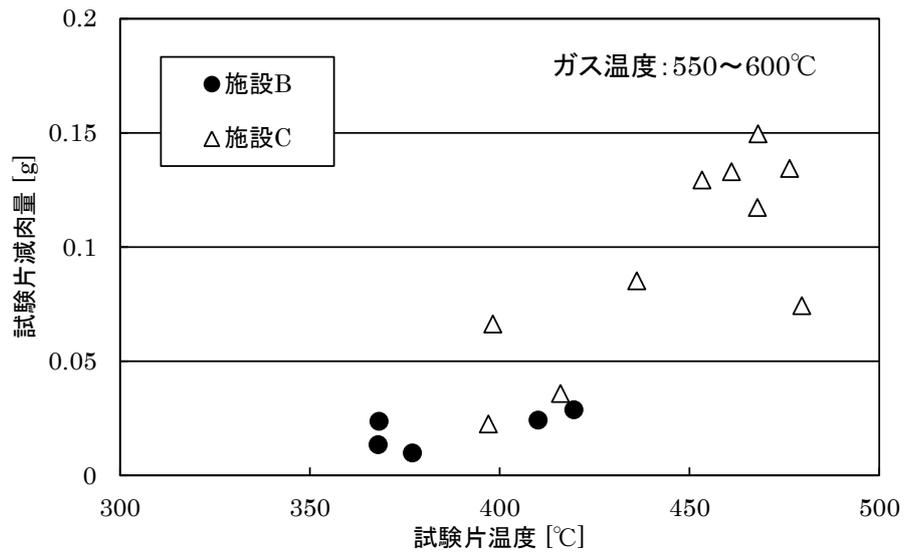


図 2.5(d) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 550~600 °C)

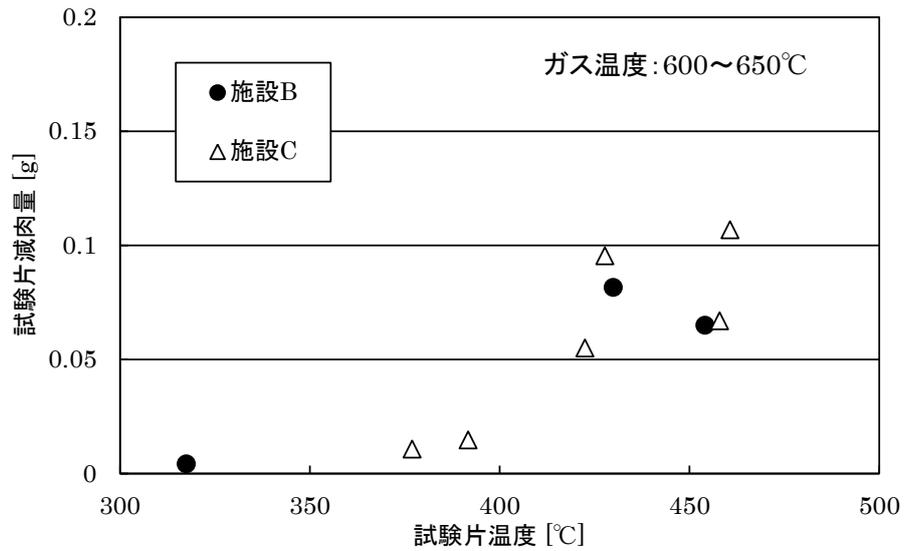


図 2.5(e) 試験片温度と試験片減肉量の関係 (ガス温度 : 600~650 °C)

2.3.2 減肉特性

さまざまな曝露温度環境(ガス温度, 試験片温度)における減肉特性を把握するため施設 A, B, C, それぞれの施設で得られた最大減肉量に基づいて減肉量を基準化し, 各曝露温度環境における減肉量の高低を濃淡で示した減肉量 2 次元カラーマップを図 2.6 に示す。

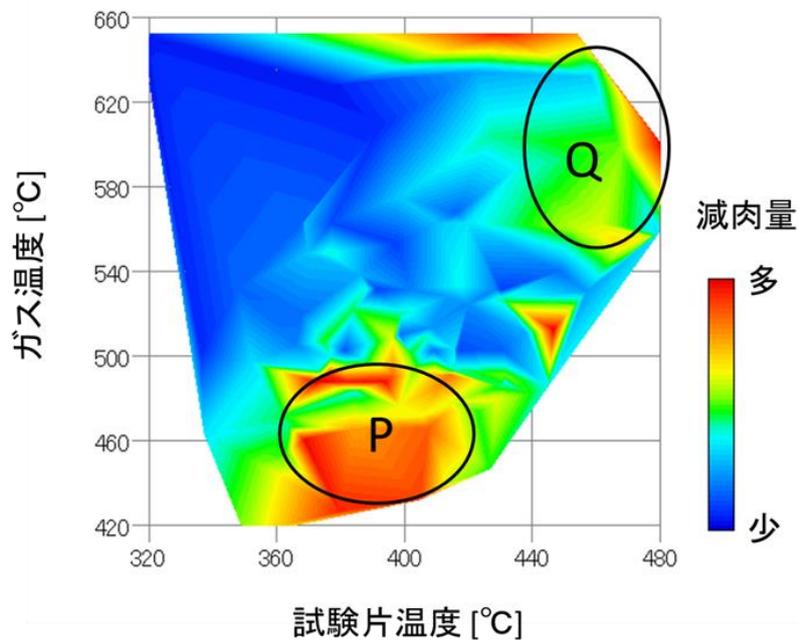


図 2.6 減肉量 2 次元カラーマップ

図 2.6 よりガス温度 500 °C 程度より低い範囲で, 試験片温度が 400 °C 付近に, 減肉量が周辺環境よりもやや高い領域があることが分かる (図中 P)。また, ガス温度 550 °C 程度よりも

高く、かつ試験片温度 450～480 °C の範囲で減肉量が高くなる領域が認められる（図中 Q）。

このように減肉量を 2 次元カラーマップで示すことにより、今回の試験片材質である SUS310J1 の減肉特性はガス温度や試験片温度に対して不連続性であることが分かる。

なお、図 2.6 は曝露温度環境のみで関係を示しており、ガス成分の影響は考慮していない。

2.3.3 曝露環境

(1) ばいじん濃度

煙道内でろ過捕集したばいじん（飛灰）は円筒ろ紙から回収できるものと、ろ紙に付着して回収できないものに分けられた。後者は外観観察の結果、ろ紙内面表層にびっしりと付着し、また湿り気を帯びていることが認められた。

そこで、全捕集ばいじん量から算出した濃度を「総ばいじん濃度」、ろ紙から分離回収できない量から算出した濃度を「付着性ばいじん濃度」と定義した。

図 2.7(a), (b), (c) は本試験の約 1 年前に今回と同じ方法により施設 A で捕集した「付着性ばいじん」の走査型電子顕微鏡による観察および蛍光 X 線 (EDX) 分析の結果である。図 2.7(a) はろ紙内面表層の様子であるが、ろ紙を構成する繊維にばいじんが付着していること、ならびにばいじん同士が付着していることがわかる。また図 2.7(b), (c) より付着しているばいじんは Na, K や Cl を多く含有していることが推定される。

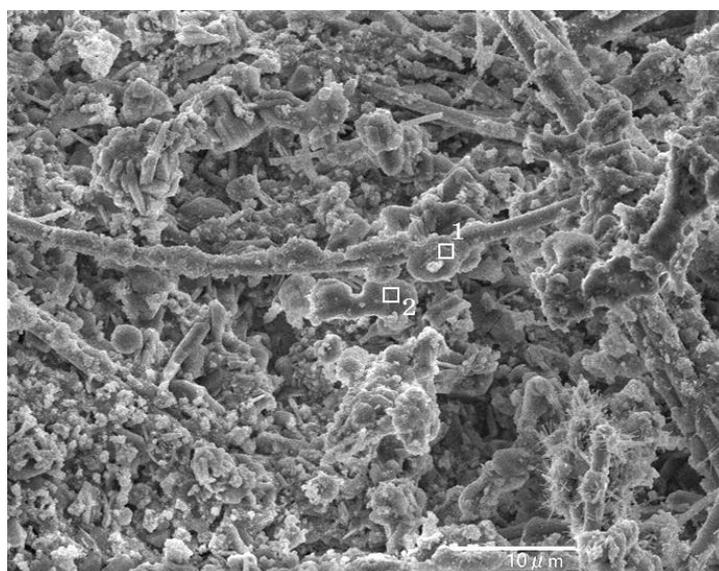


図 2.7(a) 付着性ばいじんの走査型電子顕微鏡による観察結果

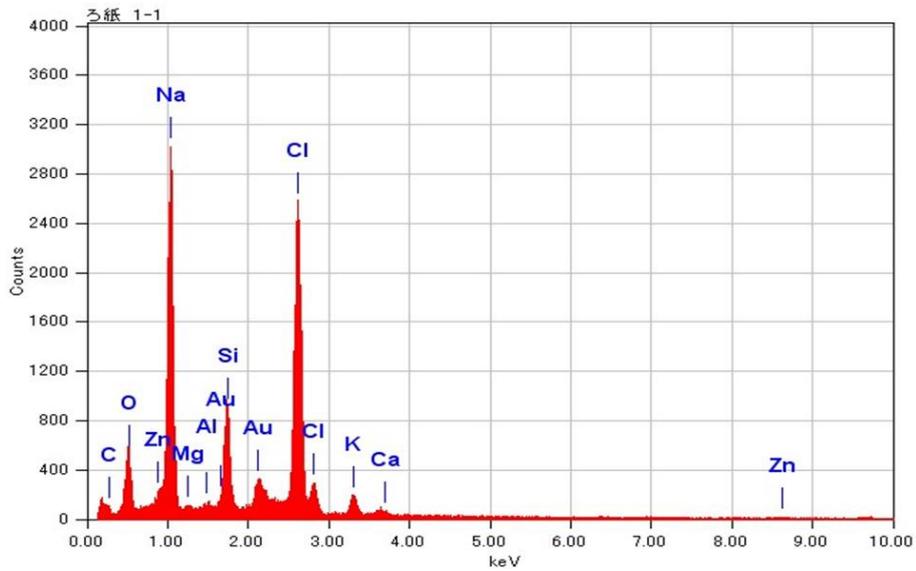


図 2.7(b) 附着性ばいじんの EDX 分析結果 (領域 1)

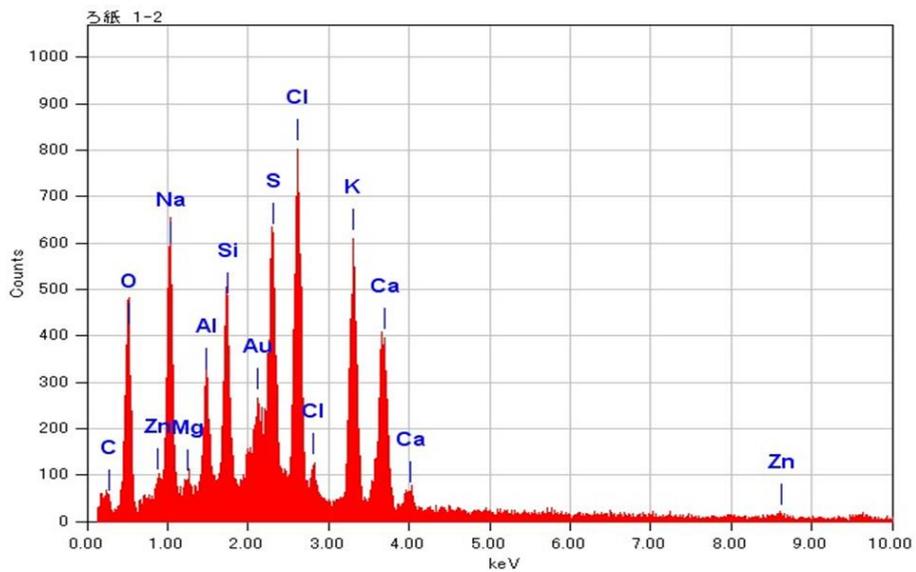


図 2.7(c) 附着性ばいじんの EDX 分析結果 (領域 2)

各施設におけるそれぞれのばいじん濃度の結果を図 2.8 に示す。なお、図中の数値はデータ数を示す。図より各施設とも「総ばいじん濃度」の変動幅が大きいことがわかる。これは、ごみ焼却時のごみの移動等による灰の巻き上げの影響を受けているためと考えられる。一方、「附着性ばいじん濃度」の変動幅は「総ばいじん濃度」に比べて小さく、さらに施設間に大きな差異は認められない。また、「煙道外ばいじん濃度」は他のばいじん濃度に比べて非常に低いことがわかる。

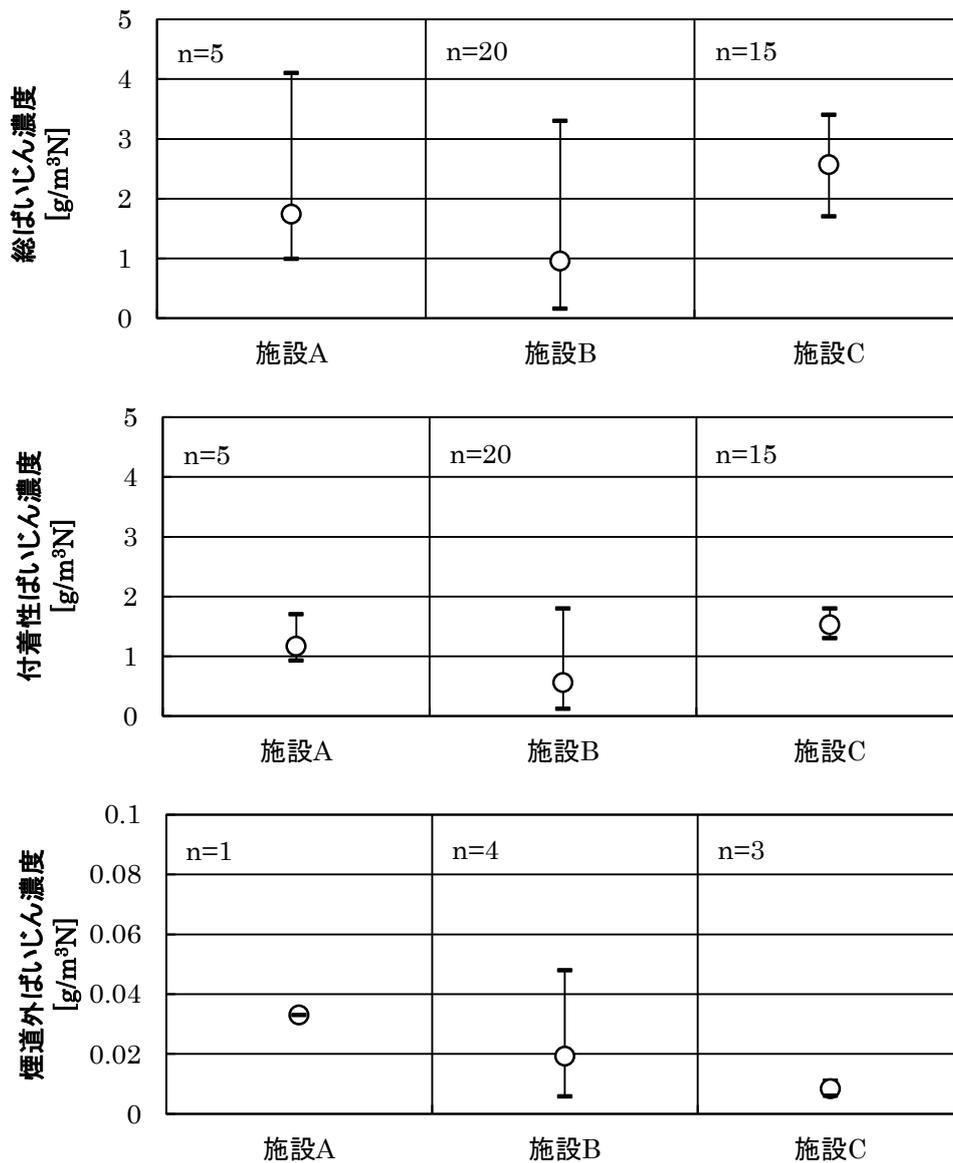


図 2.8 ばいじん濃度（上:総ばいじん，中:付着性ばいじん，下:煙道外ばいじん）

(2) 塩化水素ガス濃度

両施設とも約 1 ヶ月間の連続計測を実施した。計測期間中、塩化水素ガス濃度は変動しており、平均濃度は施設 B で 300 ppm 程度、施設 C で 250 ppm 程度であった。

引田⁸⁾はごみ焼却施設（4 施設）での酸性ガス除去前における塩化水素ガス濃度を半導体レーザ式塩化水素濃度計を用いて測定し、変動幅が比較的大きいものの概ね数 100 ppm 程度で推移していると報告しており、今回の結果とほぼ一致している。

曝露試験期間中、塩化水素ガス濃度計測は一部期間でしか実施しなかったことから、すべての期間において同様な傾向であったかは不明であるが、発生量は持ち込まれるごみ質の影響を受ける点や他の計測事例から大きな変化はないと考えられる。

2.3.4 付着灰分析

図 2.6 の領域 P における試験片減肉量に及ぼす付着灰成分の影響を調査するため、図 2.5(c) から分かるように試験片減肉量が同程度だった施設 A および施設 C で試験片付着灰を採取して成分分析等を実施した。試験後の試験片部の外観を図 2.9 に示すとともに、表 2.3 に各施設における付着灰を採取した試験片の曝露温度条件と分析結果をガス温度の低い方から順に示す。各成分は金属で存在するものはほとんどなく酸化物や硫酸塩、塩化物として存在しているため合計が 100 %に達していない。



図 2.9 試験後の試験片部

両分析結果とも SUS310J1 の主要成分である Fe, Ni, Cr が多く検出されている。これは、採取した付着灰にスケール層も含まれていたためと推定される。

先ず、施設 A と施設 C の関連性を調べるため、試験片温度はやや異なるものの、ガス温度が 520 °C 程度における両施設のデータ（表 2.3(a)No.8 と表 2.3(b)No.1）を選定し、各成分割合を比較した。結果を図 2.10 に示す。図 2.10 からそれぞれの成分割合に大きな差異は認められない。

長沼ら⁹⁾は石炭焚きボイラにおける灰付着機構を整理している。それによると、燃焼時に気化したアルカリ金属等 (Na, K, S) はガス温度の低下とともに凝縮し灰として伝熱管に飛来するとともに、燃焼中に生成する様々な粒径の灰分が伝熱管に衝突する。初期段階では、衝突した灰が全て伝熱管に捕捉されるのではなく、粒径数 μm のものは主に熱泳動により、それ以下または揮発した灰からは凝縮粒子が分子拡散によって付着し、初期付着層を形成する。この初期付着層に対して様々な粒径の灰粒子が捕捉され付着灰を形成する。また、付着した灰と金属表面との間で高温腐食が生じている。

平等ら¹⁰⁾は、ごみ焼却施設の飛灰を目開き 45, 75, 150, 1000 μm の篩いで分級し、X 線回折分析を行っている。その結果によると粒度が大きくなるほど NaCl, KCl や CaSO_4 の強度が減少している。また、占部¹¹⁾は都市ごみ焼却工場の電気集じん器 (EP) 前後で粒径別に飛灰を捕集して定量分析を実施し、飛灰は 2 峰性の頻度分布をなし重金属類や Na, K, Cl は微小粒子側に多く含まれていることを示している。

表2.3(a) 施設A 付着灰分析結果

No.	組成 [%]											ガス温度 [°C]		試験片温度 [°C]			
	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO ₃	Fe	Ni	Cr	平均	平均	平均	平均
1	0.93	0.34	2.27	0.20	6.75	6.83	0.21	1.77	2.60	19.08	19.54	6.52	6.58	476.6	398.2		
2	0.97	0.36	2.53	0.21	6.60	7.14	0.33	1.96	2.94	20.13	18.42	6.11	6.97	500.2	377.0		
3	1.00	0.43	3.76	0.25	6.57	7.21	0.15	1.65	1.87	23.22	17.11	5.86	6.20	501.4	401.8		
4	0.97	0.42	3.72	0.24	7.38	7.22	0.13	1.64	1.10	24.31	16.77	5.79	5.63	503.5	415.5		
5	1.00	0.37	2.63	0.22	8.05	7.66	0.35	2.25	2.92	23.21	16.60	5.46	6.19	507.3	374.6		
6	1.00	0.38	2.88	0.23	7.98	7.51	0.25	2.01	1.61	23.89	16.76	5.64	6.40	508.7	396.2		
7	0.97	0.50	4.45	0.27	7.25	7.39	0.11	1.50	1.29	26.73	15.26	5.41	5.04	511.3	437.9		
8	1.28	0.67	6.36	0.40	7.63	8.19	0.15	1.95	1.93	28.56	11.97	3.99	4.36	520.3	399.0		

表2.3(b) 施設C 付着灰分析結果

No.	組成 [%]											ガス温度 [°C]		試験片温度 [°C]			
	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO ₃	Fe	Ni	Cr	平均	平均	平均	平均
1	1.37	0.74	4.97	0.29	7.99	8.25	0.11	1.54	2.12	29.93	11.3	4.17	4.42	524.4	419.7		
2	1.11	0.70	5.45	0.28	4.04	5.55	0.10	1.33	1.97	21.95	17.5	6.35	7.16	533.9	417.1		
3	3.89	2.31	20.57	1.15	4.90	5.04	0.03	0.82	12.45	25.61	0.69	0.06	0.10	553.2	397.1		
4	5.20	3.09	18.63	1.34	4.84	5.44	0.03	1.10	8.92	21.31	1.69	0.40	0.52	561.2	453.3		
5	4.71	2.99	18.60	1.27	4.84	5.74	0.04	1.09	10.68	21.57	1.54	0.32	0.44	567.8	416.1		
6	6.24	3.41	19.96	1.52	3.51	4.70	0.03	1.07	9.43	16.96	2.27	0.51	0.66	598.0	467.9		
7	5.52	3.00	18.69	1.39	4.36	6.05	0.03	1.26	11.97	17.98	1.85	0.36	0.56	599.9	480.8		
8	5.16	2.79	18.70	1.34	4.52	6.13	0.04	1.20	10.55	21.18	1.72	0.33	0.43	604.6	427.7		
9	3.83	2.20	20.60	1.25	5.46	6.53	0.03	0.93	15.61	21.07	0.87	0.04	0.21	634.6	422.5		

上記の通り、石炭とごみの違いにより燃焼時に生成する灰分や気化、凝縮する成分は異なるものの、初期付着層に灰粒子が捕捉される付着機構は同様と推定される。今回捕集した「付着性ばいじん」は湿り気を帯びていることが確認されたことから、アルカリ金属の塩化物を含んでいる可能性が高く、上記の初期付着層を形成する凝縮した灰とそれに捕捉された灰の集合体と考えられる。この「付着性ばいじん濃度」は、図 2.8 に示す通り施設間で大きな差異がなかったことから、付着灰成分がほぼ同じであれば施設 A と施設 C とで付着灰成分に及ぼす曝露環境の違いはないと考えることができる。

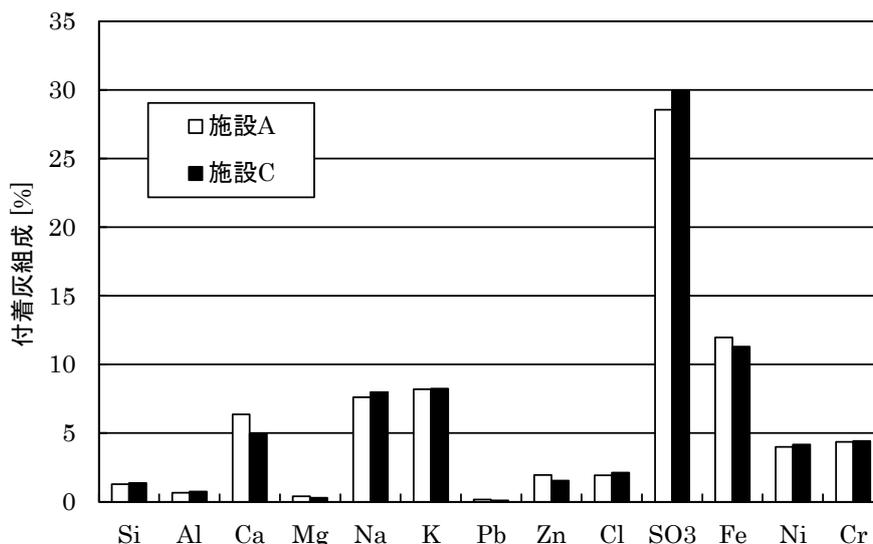


図 2.10 施設 A と施設 C の付着灰組成

(1) 曝露温度環境の影響

施設 A と施設 C では曝露環境の違いがないと考えられたことから、両施設における試験片付着灰の各成分とガス温度，試験片温度，それぞれとの相関関係を調べた。

付着灰成分のうち SUS310J1 の構成主要成分である Fe, Ni, Cr は、ほとんどがスケール層由来と考えられるため、本評価からは除くことにした。結果を表 2.4 に示す。なお、各成分は金属で存在するものはほとんどなく酸化物や硫酸塩，塩化物として存在している。

表 2.4 各元素含有量とガス温度，試験片温度との相関関係

		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Pb	Zn	Cl	SO3
ガス温度	決定係数	0.69	0.71	0.82	0.78	0.80	0.77	0.57	0.74	0.78	0.78
	切片	-21.2	-13.6	-89.7	-6.12	58.6	52.2	2.42	15.5	-54.4	156.3
	係数	0.047	0.029	0.195	0.0133	-0.087	-0.074	-0.004	-0.023	0.117	-0.212
	P値	3.74E-05	2.27E-05	4.97E-07	2.24E-06	1.37E-06	3.61E-06	4.40E-04	9.84E-06	3.10E-06	2.99E-06
試験片温度	決定係数	0.55	0.54	0.43	0.50	0.43	0.38	0.55	0.43	0.21	0.35
	切片	-23.2	-14.5	-76.3	-5.84	53.2	46.2	2.81	14.4	-30.7	134
	係数	0.065	0.040	0.221	0.017	-0.100	-0.081	-0.006	-0.028	0.095	-0.222
	P値	6.45E-03	7.34E-04	4.07E-03	1.51E-03	4.21E-03	8.12E-03	6.83E-04	4.43E-03	0.065	0.012

貴田らの研究¹²⁾により不揮発性元素に分類されている Si, Al, Ca, Mg については、ガス温度、試験片温度との相関はいずれも正の相関が認められる。

次に揮発性元素に分類されている成分については、ガス温度との関係で Cl を除き負の相関関係が認められる。試験片温度との関係についても同様な傾向を示しているものの、5%を有意水準とした場合、Cl については有意性が認められない。

ここでは、試験片減肉量と付着灰組成の関係を調べるため、付着灰中で生じる熔融塩の融点に影響を及ぼすと考えられる揮発性元素に着目して検討した。

表 2.4 から明らかなように揮発性元素のうち Cl を除くいずれの成分も、ガス温度と負の相関にあるため、ガス温度が高いほど含有量は低下する。特にその傾向は図 2.11(a)ならびに図 2.11(b)から分かるように Pb や Zn で顕著である。

正の相関にある Cl については、図 2.11(c)に示すようにガス温度 550 °Cを超えたあたりから急激に上昇している。これは図 2.12 に示す通り塩化物となる陽イオンとのバランスから、Na や K の含有割合が低下した一方で不揮発性元素である Ca や Mg の含有割合が増えた影響によるものと考えられる。

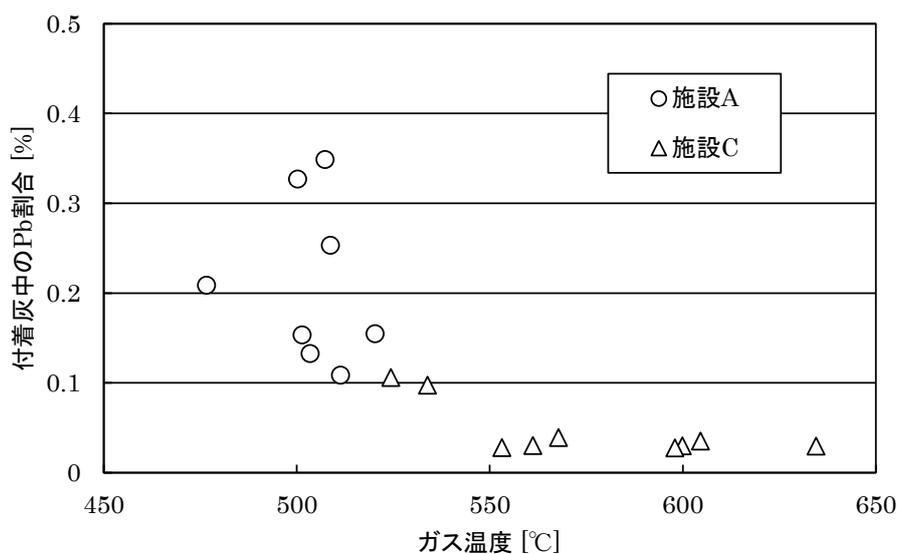


図 2.11(a) ガス温度と灰中 Pb 割合の関係

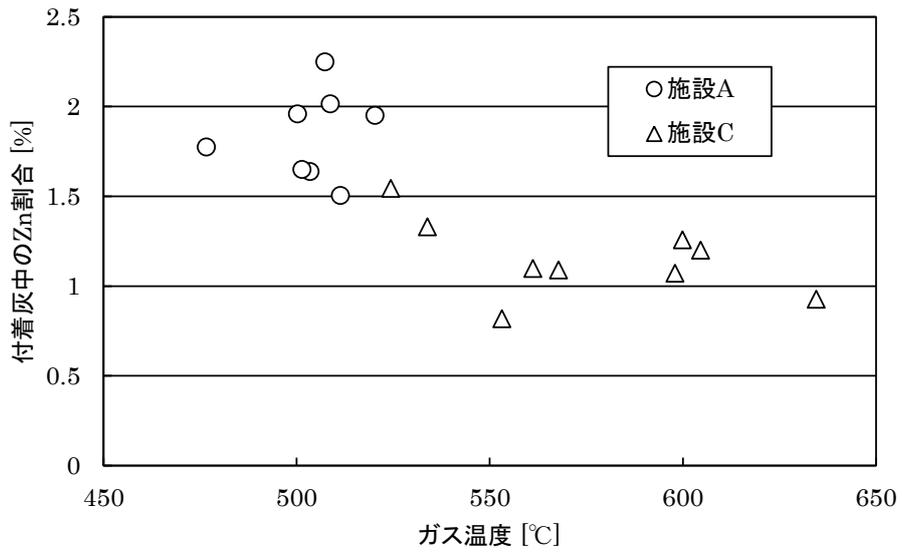


図 2.11(b) ガス温度と灰中 Zn 割合の関係

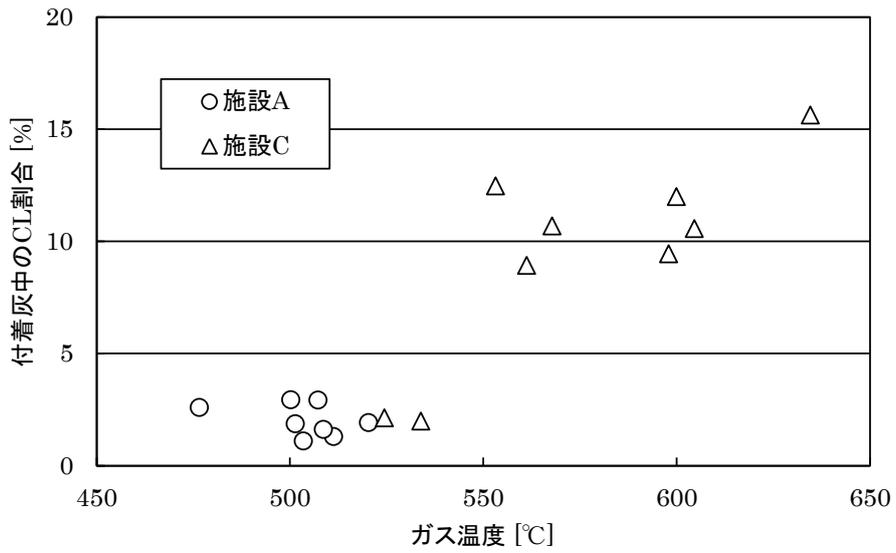


図 2.11(c) ガス温度と灰中 Cl 割合の関係

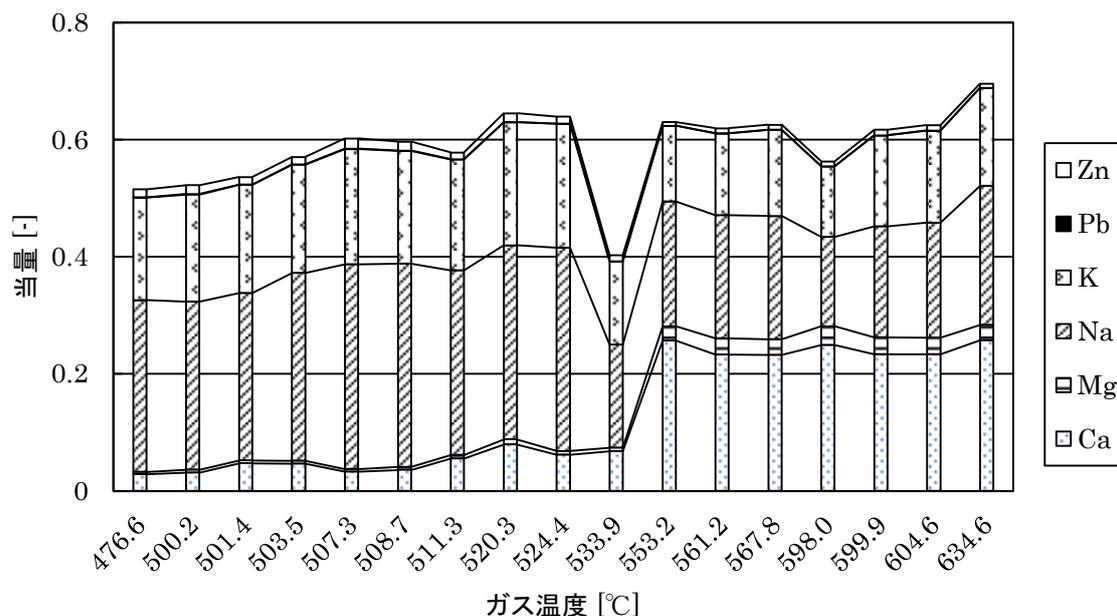


図 2.12 ガス温度と各成分当量の関係

図 2.13 は Pb について、試験片温度と付着灰中の割合の関係を示したものである。図より試験片温度 350～450 °Cにかけて漸次減少していることがわかる。なお、図示していないが Zn も同様な傾向である。

この温度域における Pb の存在形態について、熱力学的化学平衡計算ソフト（HSC Chemistry 5.11（Outokumpu Research Inc. 現：Outotec Inc.））を用いて試算した。試算に際して考慮した Pb の形態は金属、酸化物、硫酸塩と塩化物とした。試算条件はごみ中の Pb 量を酒井ら¹³⁾の報告を参考に 0.01 %として、ガス中の O₂濃度が 7 %、HCl 濃度が 250 ppm、SO₂濃度が 50 ppm になるよう設定した。300～500 °Cにおける Pb の存在形態別のモル分率結果を図 2.14 に示す。

計算結果から Pb は付着灰中では主として PbCl₂ で存在していると考えられ、試験片の温度が 400 °Cよりも高くなると、PbCl₂ はガス状で存在する割合が高くなるため付着灰に移行する量が低下する。なお、図 2.13 と比べると計算結果は Pb の減少する温度域が高温側に移行している。これは本計算では表 1.2 に示すような Pb 化合物との溶融塩の影響を考慮していないためと推察される。

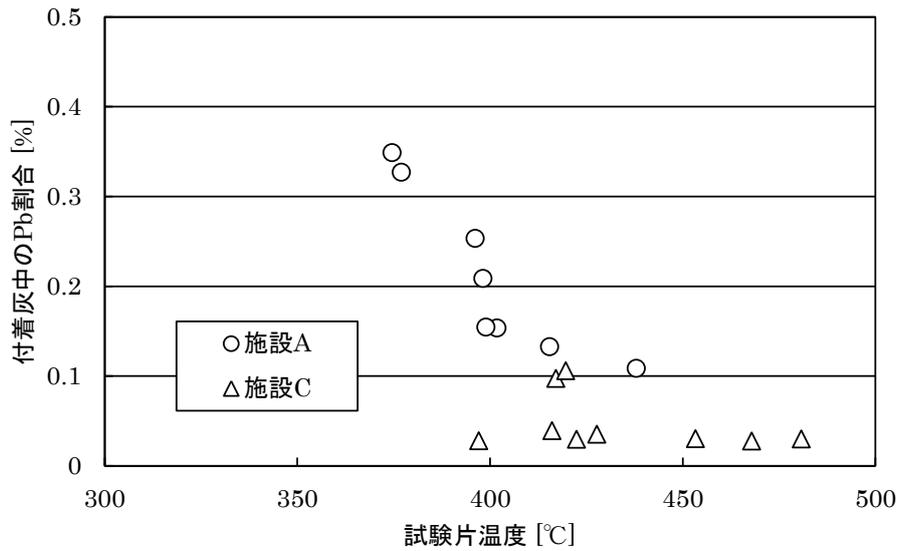


図 2.13 試験片温度と灰中 Pb 割合の関係

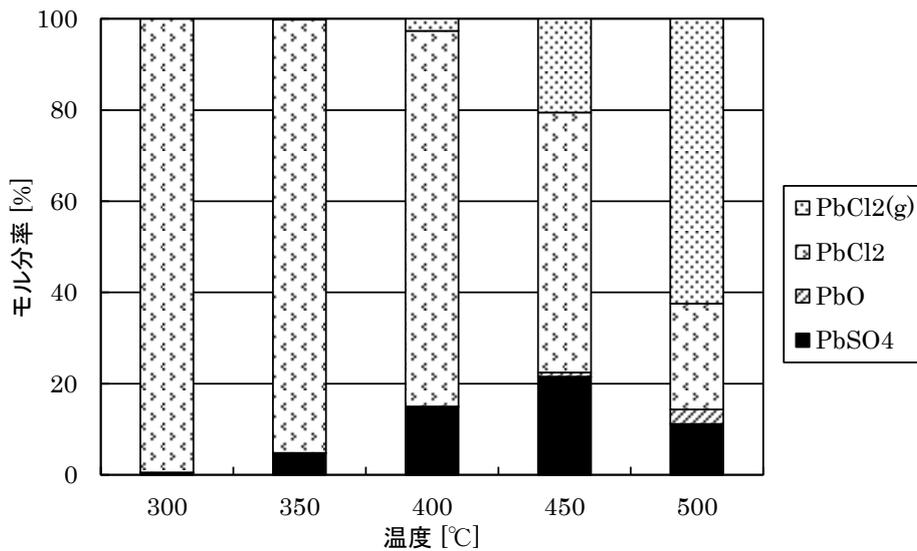


図 2.14 Pb の熱力学平衡計算に基づく存在形態

2.3.5 試験片減肉特性についての考察

川原¹⁴⁾によると図 2.15 のように灰の付着速度は管壁温度 400~500 °C 程度で最大となることを実験データとして示している。この理由について、表面温度が高いほど灰のバインダー効果により付着速度は上昇するものの、温度が高くなりすぎると特に重金属塩化物等の蒸気圧の高い成分が減少し、ガス温度と管壁温度の差が小さくなるためとしている。また、灰付着速度は腐食速度を左右する腐食性物質の供給速度と合致すると考え、蒸発気管の事例ではあるが灰付着速度が大きいほうが腐食速度は大きいと述べている。

このことから図 2.5(a), (b), (c)にて示した 550 °C よりも低いガス温度領域での減肉量の試

試験片温度依存性は、灰の付着速度と密接に関わっていると推察できる。すなわち、試験片温度が 350～400 °C 程度にかけて、図 2.13 ならびに図 2.14 に示すように PbCl_2 が一部液相となり、付着層を形成してバインダー効果を高める。そのため、灰付着量が増え減肉量が増加する。更に試験片温度が高くなると、液相はなくなり Pb や Zn 化合物の灰中の割合が低減することで、表 1.2 に示すような溶融塩が形成されなくなり試験片減肉量は低下する。

ただし、過熱器管においても灰付着量が多いほど減肉量が増加する点については、本研究では明らかにできていないため、今後の検討課題とする。

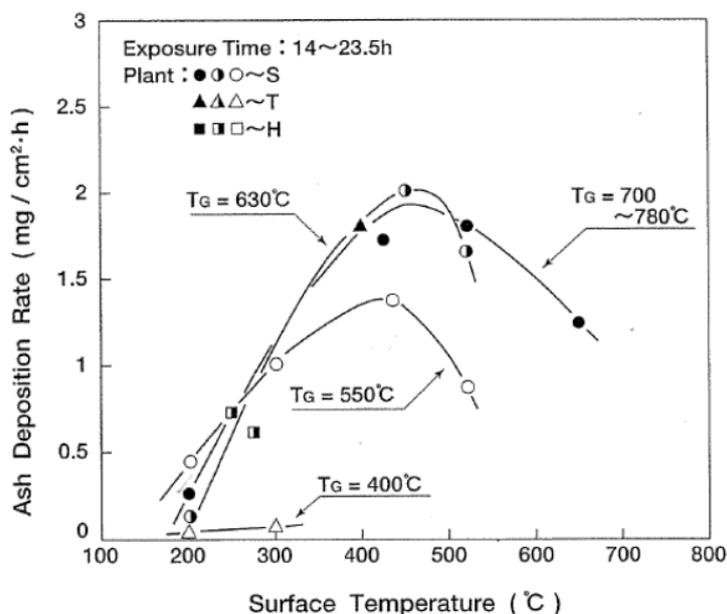


図 2.15 管壁温度と灰付着速度の関係¹⁴⁾

今回得られた試験片腐食特性は、式(2-1)のような推算式では表すことができない。図 2.16(a), (b)に施設 C で得られた試験片減肉量と試験条件を式(2-1)に代入して算出した減肉量を示す。図より式(2-1)から求めた減肉量は実測値と同程度となる条件もあるが、おおむね 2～3 倍程度高くなっていることが分かる。また、図示していないが施設 A の場合は、実測値のほうが高く施設 C と逆の傾向を示した。

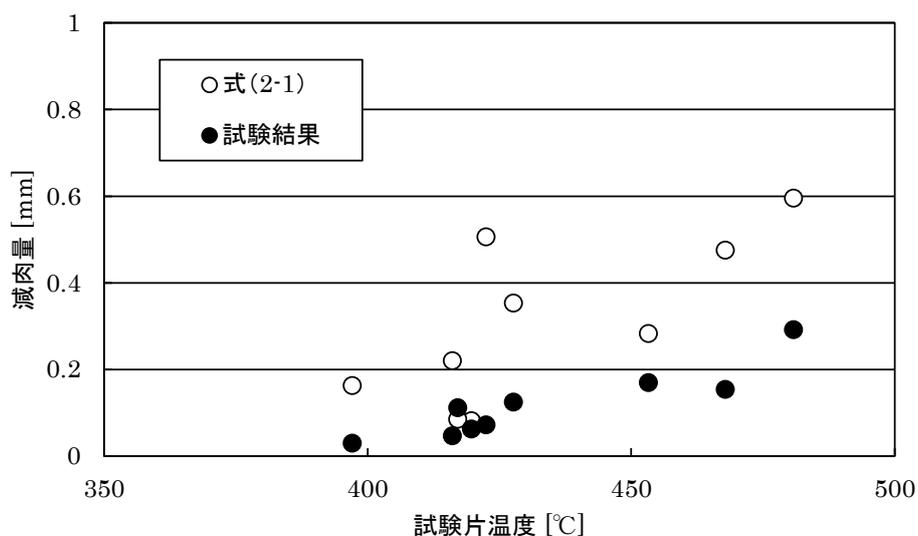


図 2.16(a) 試験片温度と減肉量の関係 (試験結果と算出値)

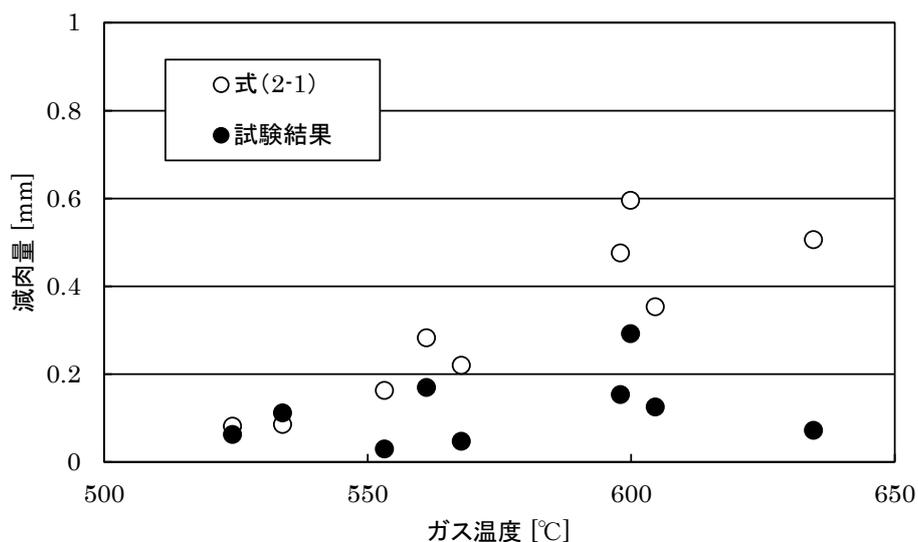


図 2.16(b) ガス温度と減肉量の関係 (試験結果と算出値)

腐食は図 1.6 に示すように熔融塩腐食とガス腐食が共存しているため、HCl ガスの影響を受けるが、中川らの研究¹⁵⁾によると酸化ガス雰囲気中において標準灰塗布条件下では、HCl ガス濃度 0.2 vol.% までは腐食に及ぼす影響は認められていない。今回の濃度範囲では施設間で減肉量に及ぼすほどの有意な差がなかったことが考えられる。また、式(2-1)は金属温度 450 °C や 500 °C での試験データを基に構築されているため、試験片温度が 450 °C を超える領域では HCl ガスによるガス腐食の影響が強くなり、この領域では考慮する必要がでてくる可能性もある。

2.4 結言

実機環境下における材料の腐食減肉量を従来の肉厚変化からではなく、対象とする材質から成る試験片の質量変化で評価することにより、従来法に比べて短期間で把握することができる新しい試験手法を開発した。

この手法を用いて実炉環境における様々な曝露温度環境下におけるステンレス鋼（SUS310J1）の減肉量データを採取し、減肉量の曝露温度環境依存性を調べた結果をまとめると以下の通りである。

- ①試験片減肉量はガス温度領域、試験片温度のいずれの影響も受け、試験片温度が 350～450 °C 程度までの領域であれば、同じ試験片温度でもガス温度が高いほうが減肉量は少ない傾向にある。
- ②ガス温度が 550 °C より低い領域における試験片減肉量の試験片温度依存性について、350～450 °C 程度にかけて試験片減肉量はほぼ変わらない、または 400 °C 付近に極大値をとる傾向にある。一方、ガス温度 550°C 以上の領域では試験片温度が 450 °C 程度よりも高くなるにつれて、炭素鋼の温度依存性と同様に腐食量は急激に増大する。
- ③②の試験片減肉量の試験片温度依存性は、灰の付着速度と生成する熔融塩の変化に密接に関連しているものと考えられる。

本研究で明らかにした実機環境下での試験片温度 400～480 °C 範囲におけるステンレス鋼（SUS310J1）の減肉特性は、国内の廃棄物発電ボイラで主流となっている蒸気条件 400 °C 級を上回る領域のデータであり、更なる高温化ボイラの設計に資する基礎的知見として活用できる。

一方、今回開発した試験手法では従来からのプローブ試験に比べて腐食量を評価する面が小さいため、例えば高耐食性材で問題となる孔食等、局部腐食といった情報が得られにくいといった課題がある。実設計における材料の選定では、それぞれ補完するよう活用していくべきである。

なお、本成果はストーカ炉における減肉特性であり、炉形式が異なる施設であれば、減肉特性も異なることが予想される。

参考文献

- 1) 吉葉正行：高温腐食試験方法の標準化動向，耐熱金属材料第 123 委員会研究報告別刷，Vol.46, No.1 (2005)
- 2) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，総合成果報告書 (2000)
- 3) 静間誠，佐々木信，佐藤誉司，三好慶，塚上八十治，高田茂伸：高効率ごみ発電のためのスーパーヒータ材質の検討 (第二報)，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.319-322 (1995)
- 4) 中川博勝，中川精和，萩原均：高効率ごみ発電用ボイラの開発ー過熱器管材料の選定ー，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.327-329 (1995)
- 5) W. Ma, V. S. Rotter, D. Shao, G. Chen：High Temperature Corrosion in a 24MW Waste-to-Energy Plant, Proceeding of the 18th Annual North American Waste-to Energy Conference, pp.1-6 (2010)
- 6) 特願 2008-228809 号
- 7) 新日鐵住金 (株)：ボイラ用シームレス鋼管；https://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/P008.pdf (閲覧日 2015 年 9 月 1 日)
- 8) 引田浩之：ごみ焼却排ガス中塩化水素濃度の変動と消石灰吹込み制御，EICA 12 卷 (2)，pp.74-75 (2007)
- 9) 長沼宏：固体燃焼ボイラにおける灰付着低減技術，火力原子力発電 Vol.20 No.6，pp.558-564 (2009)
- 10) 平等幸太，大淵敦司，中村利廣：都市ごみ焼却飛灰の粒度別分析，第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.202-204 (2008)
- 11) 占部武生：ごみ焼却炉内での元素，特に重金属類の挙動，衛生工学研究論文集，pp.49-60 (1986)
- 12) 貴田晶子，野馬幸生，高延堅三：焼却炉における元素の挙動とその類似性，廃棄物学会論文誌，Vol.2, No.1, pp.11-19 (1991)
- 13) 酒井護，西尾孝之，西谷隆司，北野雅昭：焼却工場搬入ごみの金属含有量調査，第 21 回廃棄物資源循環学会講演論文集，pp.9-10 (2010)
- 14) 川原雄三：廃棄物燃焼発電ボイラにおける高温腐食機構と耐食材料の研究，東北大学博士論文 (1998)
- 15) 中川精和，松永康夫：ごみ焼却炉ボイラチューブの酸化および還元雰囲気下での腐食挙動について，106th 腐食防食シンポジウム資料，pp.89-99 (1995)

第 3 章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおける腐食連続モニタリングと燃焼場の影響

3.1 緒言

廃棄物発電ボイラにおける蒸気条件の高温高圧化による高効率化は、ボイラ伝熱管、特に過熱器管の高温腐食による損傷リスクが高まる。そのため、施設の安定運転確保や維持補修費の増大といった経済性に対する懸念が生じることから、高効率ボイラが普及してくるためにも、高温腐食対策技術や運用期間中における過熱器管の余寿命予測による管理が重要となってくる。

現状、過熱器管をはじめボイラ伝熱管の管理については、予め定めた計測位置の管肉厚を施設の定期点検時に測定し、各位置における肉厚変化の推移から予測した寿命に基づき、ボイラ管の維持管理計画を策定している。このように運転期間中の腐食量の積算値を用いる。

一方、高温腐食の進行は、ボイラ管の曝露温度のほか、ガス成分やばいじんの成分および量といった腐食要因が複雑に関与しており、運転中のごみ特有の不均質性に伴って燃焼状態および腐食要因が変動するので、腐食による損傷量（腐食速度）は非定常的に変化していることが予想される。そのため、運転中のボイラ管の腐食速度を把握し高精度な余寿命予測技術が重要となってくる。また、腐食要因による腐食のしやすさを示す条件を「腐食環境」として、この腐食環境の腐食速度に対する影響を明らかにすることができれば、腐食環境を改善する対策を構築する上で重要な知見となる。

著者ら²⁾は、これまで亀井らが開発した腐食センサを使用して試料電極温度に設定した2つの腐食センサをガス温度の異なる条件に設置し、約3週間の腐食連続モニタリング試験を実施し、腐食速度の推移が燃焼用空気供給量と相関があることを報告している。本章では、この試験で得られたデータを基により詳細な検討を行い、高温腐食機構を解明するとともに、腐食環境が過熱器管の腐食速度に及ぼす影響を明らかにした。

3.2 腐食速度測定方法と腐食モニタリング装置

腐食環境と腐食速度の関係を明らかにするためには、運転中における腐食速度のリアルタイム測定（腐食モニタリング技術）が必要となる。

3.2.1 測定原理

腐食現象は電気化学的な反応であり、腐食速度 r_{corr} は式 (3-1) のとおり、金属によって決まる定数 ($=M/(z \cdot F \cdot \rho)$) と腐食電流 I_{corr} との積にて表すことができる。

$$r_{corr} = k \cdot M / (z \cdot F \cdot \rho) \cdot I_{corr} \quad (3-1)$$

r_{corr} : 腐食速度 [mm/y]

k : 係数 (3.15E+08) (※cm/s⇒mm/y の換算用)

M : 金属の原子量 [g/mol]

z : 電荷数 [-]

F : ファラデー定数 [C/mol]

ρ : 密度 [g/cm³]

I_{corr} : 腐食電流 [A/cm²]

熔融塩腐食モデルと等価回路モデルを図 3.2 に示す。金属と熔融塩が接触すると、金属側では酸化反応が、熔融塩側では熔融塩中の酸化体と還元反応が起きる。両反応における腐食電流は等しく平衡状態にあり、材料や反応に応じた比例定数 K_{corr} が発生する。この時、金属-熔融塩界面の分極抵抗 R_p とすると、腐食電流 I_{corr} と比例定数 K_{corr} の間には式 (3-2) の関係が成り立つ。

$$I_{corr} = K_{corr} / R_p \quad (3-2)$$

I_{corr} : 腐食電流 [A/cm²]

R_p : 分極抵抗 [Ω cm²]

K_{corr} : 比例定数 [V]

熔融塩腐食モデルは熔融塩の抵抗 (溶液抵抗 R_{sol})、金属-熔融塩界面の電荷移動抵抗 (分極抵抗 R_p) および電気二重層容量 C_{dl} からなる等価回路モデル³⁾で模擬することができる。

この回路に低周波数域から高周波数域まで交流電圧を印加して、インピーダンス Z を測定し周波数応答解析を行うと、低周波数域では溶液抵抗 R_{sol} と分極抵抗 R_p の合算値が、高周波数域では溶液抵抗 R_{sol} がインピーダンスとして得られるため、低周波域の測定値と高周波域の測定値の差分にて分極抵抗 R_p が求まる。これらの関係を模式的に表したものを図 3.3 に示す。この手法で分極抵抗を測定する方法を交流インピーダンス法とよぶ。なお、より詳細な測定原理については参考文献 3) を参照にされたい。

次項に示す腐食センサは交流インピーダンス法で分極抵抗を測定する。腐食電位は理論的に予測できないため、あらかじめ系を模擬した実験室での試験等で得た分極抵抗と腐食電流の関係 (3.4.3 参照) に基づき、測定した分極抵抗を腐食電流に変換することで金属の腐食速度を求めることができる。

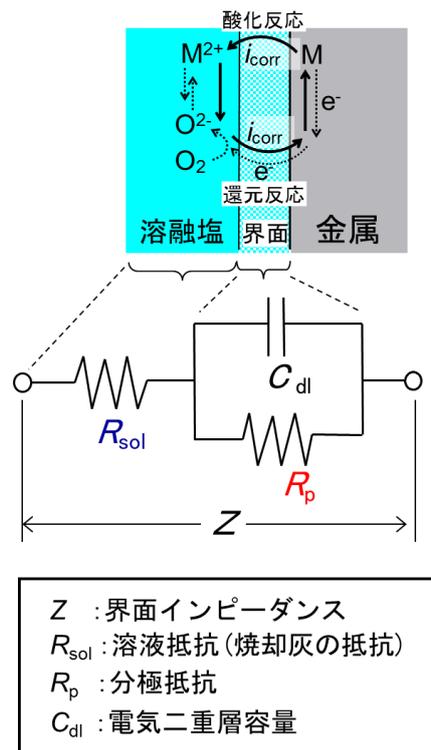


図 3.2 溶融塩腐食モデルと等価回路モデル³⁾

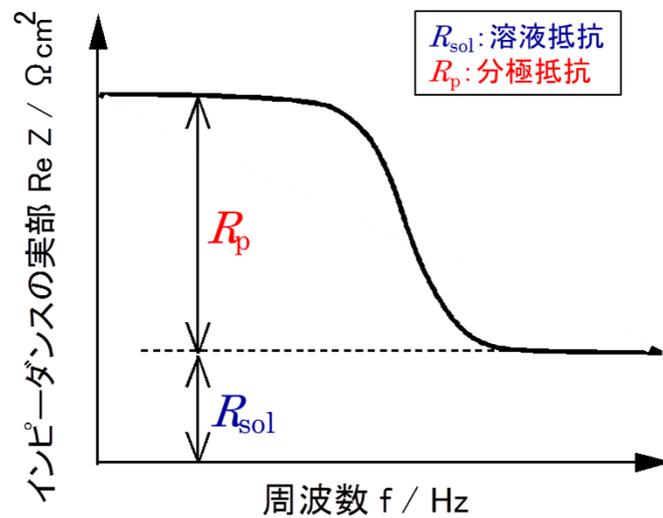


図 3.3 周波数とインピーダンスの関係

3.2.2 腐食センサの構造

図 3.4(a)に腐食センサ外観を示す。試験片ならびに各電極は外周面をネジ加工した絶縁部材を介して金属製の短管（外径 42.7 mm, SUS310J1）に取り付けられる。短管の内側には冷却用の空気を供給できるようになっている。

センサの構造は図 3.4(b)に示すとおり，試験片と試料電極，参照電極，対極の 3 種の電極で

構成されている。試験中はセンサ部も含めた管表面に灰が付着し、試験片や各電極は付着灰で覆われることになる。



図 3.4(a) 腐食センサ外観

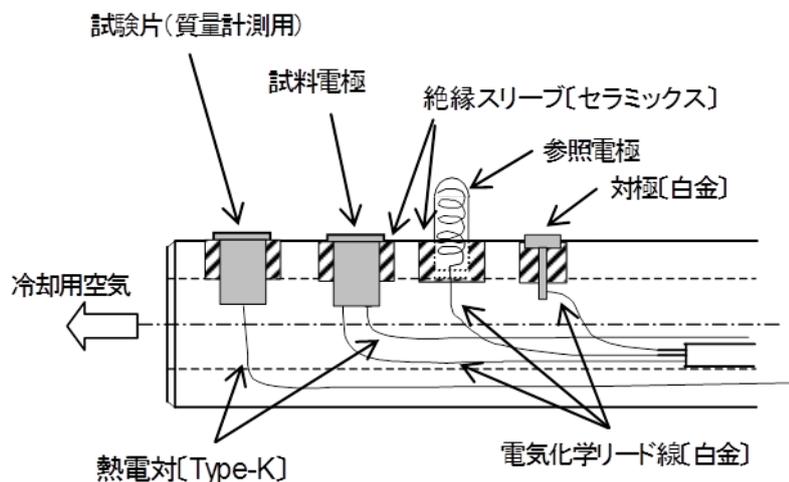


図 3.4(b) 腐食センサ構造

試験片は試験期間中の腐食速度を質量変化により求めるものである。円柱部と先端にフランジ状に設けられた試験片板部との一体構造を有しており、板部表面が曝露面となる。板部は概略寸法直径 11 mm，円柱部と合わせた高さ 10 mm で質量は 5 g 程度である。この内部のアダプタ収容部には、熱電対を保持する熱電対アダプタが収容されており、熱電対の先端部をアダプタ収容部の内壁面に接触させた状態で、表面温度が計測できる構造となっている⁴⁾。

試料電極は図 3.2 の金属にあたり、試料電極表面に付着した灰中に含まれる熔融塩との間で熔融塩腐食が生じる。参照電極は電位を計測する際に基準となる電極、対極は試料電極と回路を構成するための電極である。対極は白金製で、測定時は試料電極との間に交流電圧を印加して、試料電極と参照電極との間に電流を発生させる。3つの電極は白金製の電気化学リード線により電気化学測定装置 HZ-5000（北斗電工（株））に接続されており、試料電極と参照電極

間の電流を測定して分極抵抗を算出する。参照電極は試料電極との電位差を求めるためのもので、先端を封じたムライト管の中に $\text{AgCl-ZnCl}_2\text{-NaCl}$ が封入され、試料電極には、表面温度が計測できるように熱電対を設置している。短管内部には試料電極温度を制御するため、ブロワで冷却空気を供給し、データは PC で記録した。

今回、腐食センサの試料電極ならびに腐食試験片は、試験を実施した施設の過熱器管材料であるステンレス鋼 (SUS310J1) を使用した。材質組成を表 3.1 に示す⁵⁾。表中の Fe は主要成分であり、他成分とのバランスによって割合が決まる。なお、対象金属が SUS310J1 の場合、式 (3-1) における係数と金属によって決まる定数の積は 8,060 となる。

表 3.1 SUS310J1 の組成⁵⁾

成分	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Nb	N
割合 [%]	≤ 0.10	≤ 1.50	≤ 2.00	23.00～ 27.00	17.00～ 23.00	Bal.	0.20～ 0.60	0.15～ 0.35

3.3 試験内容

3.3.1 腐食試験

試験は都市ごみを対象とした全連続式のストーカ式ごみ焼却炉 (処理規模: 350 t/日×2 炉, ボイラ蒸気条件: 4 MPa×400 °C) にて実施した。図 3.5 に示すように腐食センサを、過熱器がある第 3 煙道の 2 箇所計測座から煙道内に設置して約 3 週間曝露させた。1 回の分極抵抗測定に概ね 10～15 分要するため、腐食測定間隔を 30 分とした。分極抵抗測定条件を表 3.2 に示す。

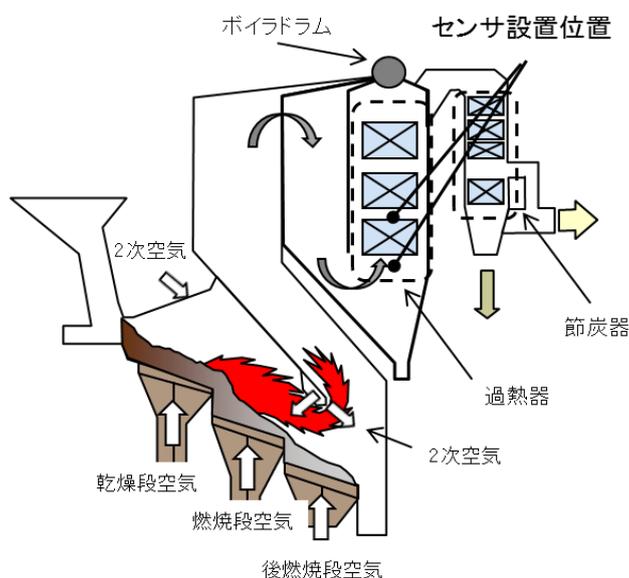


図 3.5 腐食センサ設置位置

試料電極の温度は冷却用空気量により制御するが、曝露ガス温度は腐食センサを設置した座の位置と運転状況により決まってくる。試験前における各計測座位置でのガス温度と試料電極

温度設定値を表 3.3 に示す。試料電極温度は、別途実施した試験にて金属温度 350～450 °C の間で腐食速度の速い温度域と考えられた 380 °C に制御した。また、試験期間中は腐食センサを設置した位置におけるガス温度ならびに腐食センサの試料電極、試験片温度を分極抵抗測定と同時に計測した。

試験終了後、腐食センサを計測座から抜き出し、電極部に付着している灰を採取した。その後、試験片を短管から取りはずし、後述する脱スケール処理を施して質量を計測し、腐食速度を算出した。

表 3.2 分極抵抗測定条件

	項目	条件
インピーダンス測定	測定周波数範囲	10 mHz～20 kHz
	印加電圧	10 mV～1 V
	検出電流レンジ	±1～±10 μA
	入力インピーダンス	10 ¹¹ Ω

表 3.3 腐食センサ曝露温度条件 (計画時)

設置場所	過熱器入口	3次過熱器入口
ガス温度	570 °C	480 °C
試料電極温度	380 °C	380 °C

3.3.2 試験片質量計測

試験前の試験片は、評価面である試験片板部の表面を機械加工により滑らかな状態とした上で、精密秤量にて質量を計測し、記録しておく。

試験後、試験片板部には腐食によって生成する酸化物等の腐食生成物(スケール)があるため、腐食減量を評価するには脱スケール処理が必要となる。そのため、取りはずした試験片を日本工業規格「金属材料の高温腐食試験方法通則 (JIS Z 2290)」に準拠して水酸化ナトリウム 18% + 過マンガン酸カリウム 3% 沸騰水溶液とクエン酸二アンモニウム 10% 沸騰水溶液に交互に浸漬させて脱スケール処理し、試験前と同様に精密秤量にて質量を計測・記録する。

試験前後の試験片質量変化から試験期間中の腐食減肉量を算出する。

3.3.3 付着灰分析

試験後に電極部から採取した付着灰について下記の分析を行った。(2) X線回折および(3)示差熱分析では、採取した灰を乳鉢で粉碎してから分析に供した。なお、採取した付着灰の一部は電極部側にスケール層があったため、粉碎後に可能な限り除去した。

(1) SEM-EDS 分析

付着灰の疎密状況や溶解した形跡を調査することを目的として、供試材断面に真空条件下にてオートファインコーター JEC-3000FC (日本電子(株))により金を約 2 nm コーティング

した後、走査型電子顕微鏡 JSM-6360（日本電子（株））を用いて表面状態の観察を行った。また、厚み方向での成分分布を把握するため、付属のエネルギー分散形 X 線分析装置 JED-2300（日本電子（株））により、元素定性分析ならびに ZAF 法による簡易定量分析を行った。

(2) X 線回折

灰中に含まれる結晶成分の同定を目的として、全自動多目的 X 線回折装置 PW3050（スペクトリス（株））にて行った。

(3) 示差熱分析 (TG-DTA)

灰中に含まれる熔融塩の融点を調査することを目的として、高温型示差熱走査熱量計 DSC6300（セイコーインスツルメンツ（株））を用いて、N₂ ガス 50 mL/min 供給下において、10 °C/min で室温から 900 °C まで昇温して分析を行った。分析には約 20 mg を供した。

3.4 試験条件および結果

3.4.1 曝露条件

試験期間中は過熱器の灰を払い落とすため概ね 1 日に 1 回の頻度でスートブローが実施されていた。燃焼温度およびバグフィルタ (BF) 出口 O₂ 濃度、ならびに腐食センサの曝露条件と採取データ点数を表 3.4 に示す。表より試料電極の曝露条件はほぼ計画とおりであるものの、試験片温度は 10~20°C 程度低いことがわかる。これは、短管内における冷却用空気流れの影響により試料電極と試験片とで冷却能が変化したためと考えている。

全測定回数に対して得られた分極抵抗のデータ点数が大きく異なるのは、測定で得られた周波数とインピーダンスの関係でばらつきが大きく図 3.3 のようにカーブフィッティングができない場合、信頼度の低いデータとして記録しないようにしたためである。信頼度が低くなる原因としてはセンサ電極部の灰付着状況の影響が大きいと考えられる。なお、データを記録していない期間中における分極抵抗値は、大小といった定性的な傾向も含めて不明である。

表 3.4 腐食センサ曝露条件

試験期間		2008年10月22日~11月17日	
燃焼ガス温度		937 °C	
BF出口O ₂ 濃度		7.8%	
腐食センサ設置位置		過熱器入口	3次過熱器入口
曝露時間		623.0時間	626.4時間
ガス温度	平均	577.7 °C	463.7 °C
試料電極温度	平均	380.6 °C	380.6 °C
試験片温度	平均	357.4 °C	368.6 °C
データ点数	全測定回数	2242	2241
	記録データ数	976	278

3.4.2 分極抵抗

分極抵抗の推移を図 3.6(a)(b)に示す。分極抵抗を記録しなかった期間（データ欠損部）の値は、その期間前後の値で線形内挿している。なお、データ欠損部の補間方法としては、得られた分極抵抗を平均化（例えば計測時点から過去 10 点の対数平均値を算出）した上で線形内挿する方法もある。

図より分極抵抗は常に変動していることがわかる。その変動幅は概ね 1 桁程度であるが、過熱器入口では 3~4 桁程度振れる場合も認められる。この理由としては、腐食測定間隔が 30 分のため、この間にごみ質の変動やストブロー等により、腐食に影響する環境が大きく変化していることが挙げられる。

また、分極抵抗を求める際の誤差も考えられる。図 3.6(c), (d)に両測定位置における溶液抵抗の推移を示す。図から分かるように、過熱器入口の溶液抵抗は 3 次過熱器入口に比べて 2 桁ほど高いため、分極抵抗に及ぼす溶液抵抗の変動の影響が大きくなる。

分極抵抗が両計測位置で記録できた 450 時間以降において、それぞれ分極抵抗 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 付近で推移しているものの、過熱器入口のほうが全体として高い傾向にある。

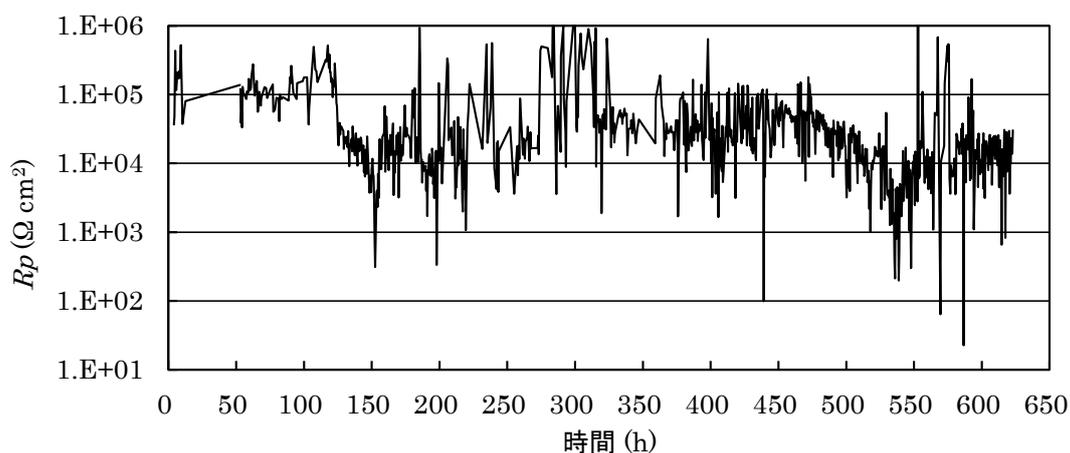


図 3.6(a) 各計測位置における分極抵抗の推移（過熱器入口）

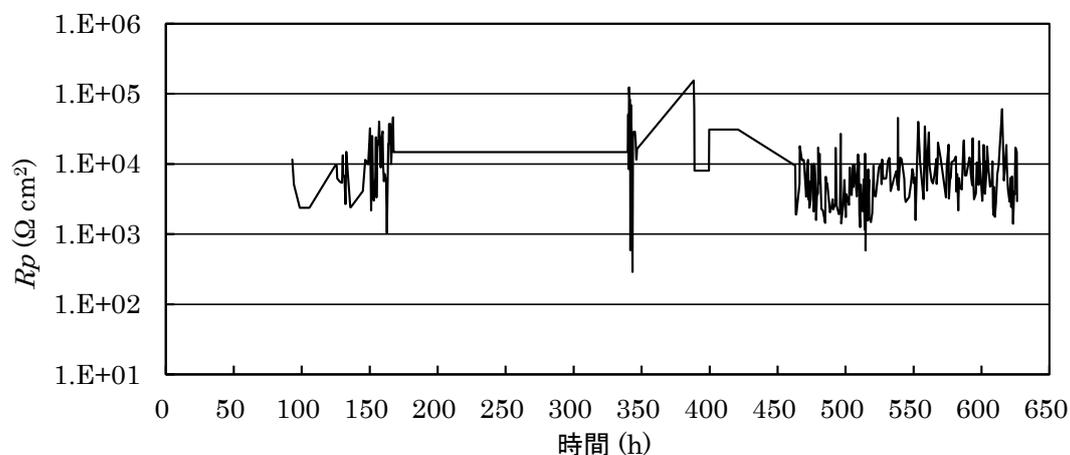


図 3.6(b) 各計測位置における分極抵抗の推移（3 次過熱器入口）

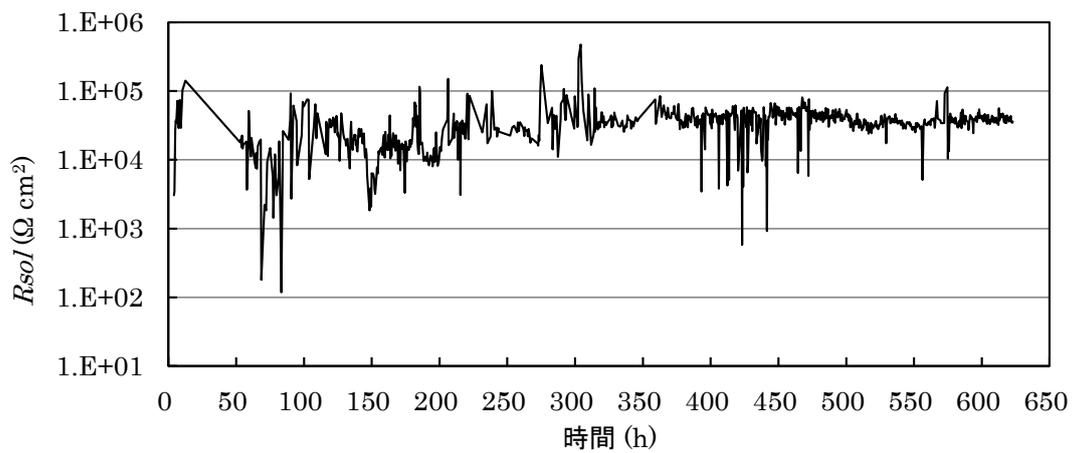


図 3.6(c) 各計測位置における溶液抵抗の推移 (過熱器入口)

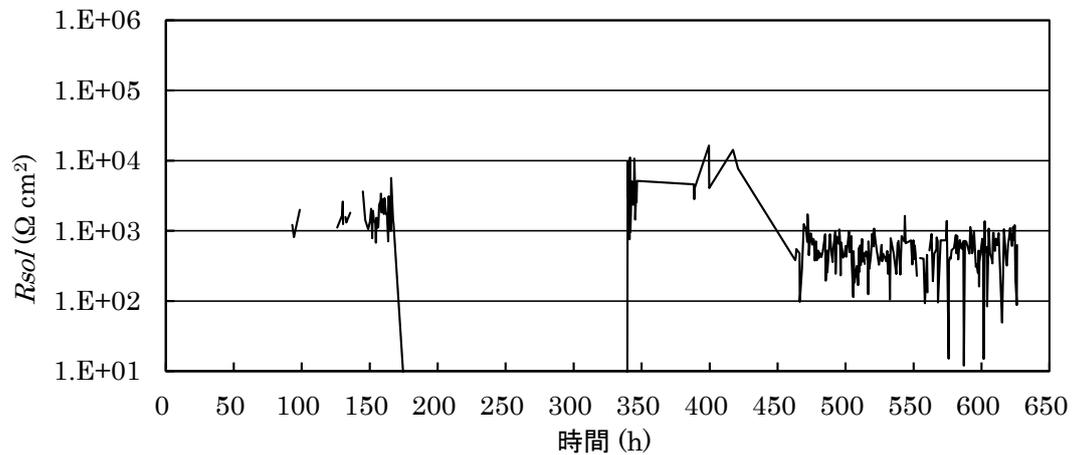


図 3.6(d) 各計測位置における溶液抵抗の推移 (3次過熱器入口)

3.4.3 腐食速度

試験片の質量減少量から計算した各試験片の試験期間中の減肉量ならびに腐食速度を表 3.5 に示す。腐食速度はガス温度が高い過熱器入口のほうが低く、著者ら⁶⁾が報告しているステンレス鋼 (SUS310J1) の減肉特性と同様な傾向であった。

表 3.5 試験片腐食速度

腐食センサ設置場所	過熱器入口	3次過熱器入口
試験期間中の減肉量 (試験片質量計測)	0.053 mm	0.063 mm
腐食速度 (上記減肉量より算出)	0.75 mm/y	0.89 mm/y

次に腐食センサで測定した分極抵抗から各分極抵抗に対する腐食速度を算出した。亀井ら⁷⁾が実験室において求めた $R_p \cdot I_{corr}$ の関係に基づき $\log I_{corr}$ と $\log R_p$ をプロットすると、傾き 1.44 が得られるため腐食速度 i_{corr} は式 (3-3) で表すことができる。

$\log I_{corr}$ と $\log R_p$ の関係は式 (3-2) に示すように理論的には傾きは 1 となるが、張ら⁸⁾は傾きが 1 にならない理由として、測定時間の観点で実際のモニタリングに適した周波数範囲(低周波数域)では、分極抵抗として不十分であるためとしている。一方、実験的に得られた分極抵抗を用いても相関は極めてよく、腐食電流を推定できると報告にあることから、今回は式 (3-3) を用いて腐食速度を算出した。

$$i_{corr} = k_2 \cdot k_1 \cdot (1/R_p(t_i))^{1.44} \quad (3-3)$$

k_2 : 定数(SUS310J1 の場合 : 8,060)

$R_p(t_i)$: 各時間 t_i の分極抵抗 [$\Omega \text{ cm}^2$]

k_1 : 係数 [-]

k_1 は試験片の質量変化から算出した試験片腐食速度に式 (3-3) の積分値が合致するように求めた。その結果、過熱器入口では $k_1=4.87$ 、3 次過熱器入口では $k_1=32.2$ となった。 k_1 は式 (3-2) における比例定数 K_{corr} に相当する。これは材料や反応によって決まる値であり、過熱器入口と 3 次過熱器入口の k_1 は同じになると考えられる。

今回、分極抵抗の収率が高い過熱器入口の k_1 値のほうが信頼性は高いと考えた場合、3 次過熱器入口の k_1 値が大きい原因として、線形内挿した期間の分極抵抗が実際よりも高かったと推定される。

3.5 腐食機構の考察

3.5.1 試験片減肉量の推移

式 (3-3) から算出した腐食速度に基づく試験片減肉量の推移、ならびに腐食センサ曝露条件と各燃焼用空気量の推移を図 3.7(a), (b), (c), (d) に示す。これらが、腐食連続モニタリングデータである。

図 3.7(a) から過熱器入口における試験片減肉量は全体的に微増傾向であるが、440 時間付近と 550 時間以降に著しく上昇している期間が認められる。一方、図 3.7(b) から分かるように 3 次過熱器入口では、340 時間前後に急激に上昇している箇所を除くと試験片減肉量は概ね直線的に増加している。

試験期間中のガス温度は図 3.7(c) に示すように過熱器入口で概ね 550~600 °C、3 次過熱器入口で 450~500 °C の範囲で変動している。また、節炭器出口ガス温度は過熱器管へのストブローの影響で周期的に推移しているものの、試料電極温度は設定した 380 °C で制御されていることがわかる。

図 3.7(d) は各燃焼用空気量の推移である。各燃焼用空気は安定な燃焼を維持することを目的として制御されており、腐食センサの曝露条件とは無関係に行われている。

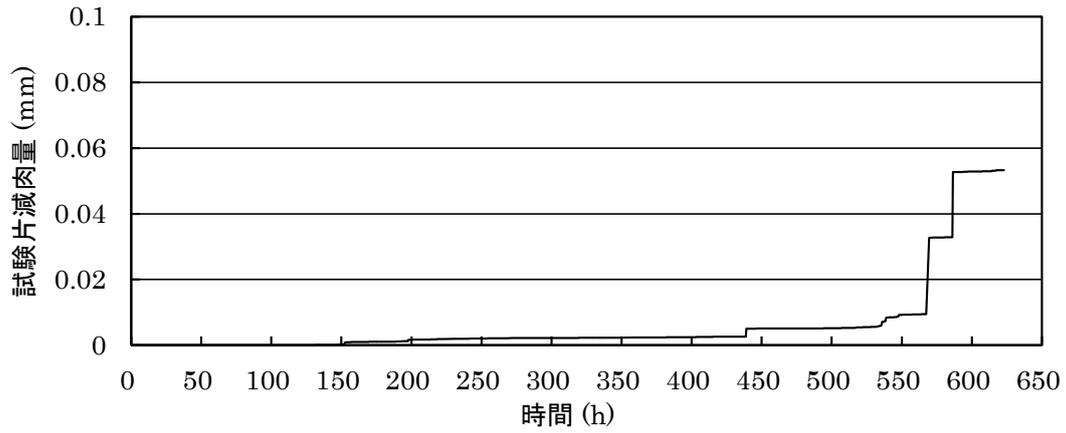


図 3.7(a) 試験片減肉量の推移 (過熱器入口)

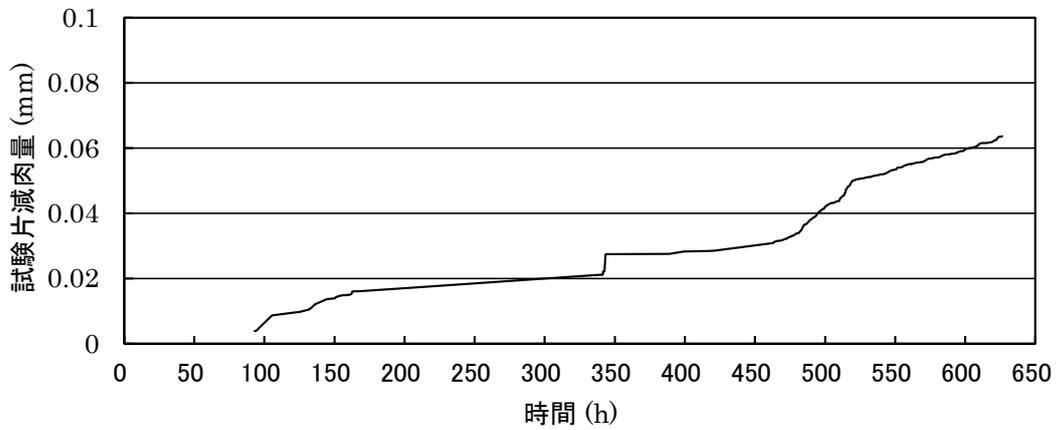


図 3.7(b) 試験片減肉量の推移 (3次過熱器入口)

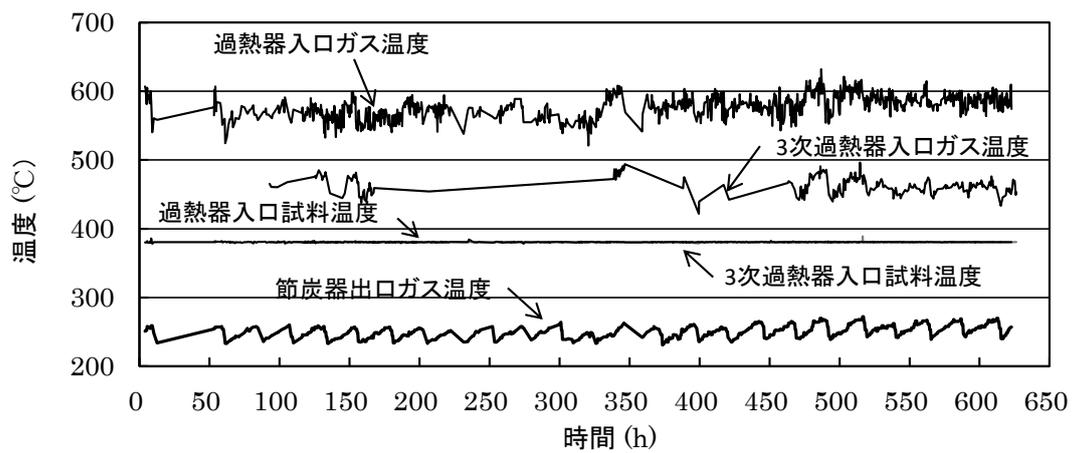


図 3.7(c) 腐食センサ曝露温度環境の推移

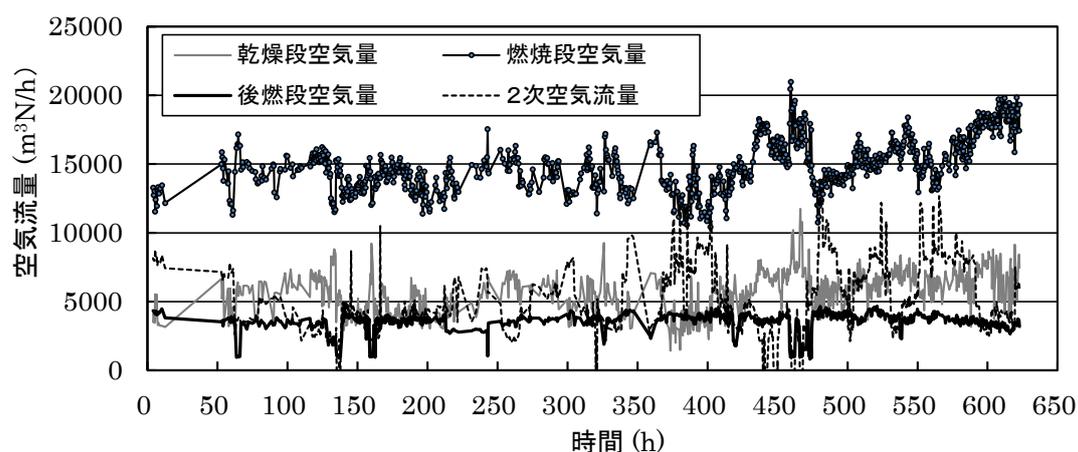


図 3.7(d) 各燃烧用空気量の推移

図 3.7(a), (b)において試験片減肉量が急激に増加している箇所があるが、図 3.7(c)や図 3.7(d)から曝露条件は大きく変化しておらず、各燃烧用空気との相関はみられない。一方、ごみの不均質性に由来する燃烧状態の変動は短時間であることから、こうした急激な減肉量増加の要因となることが考えられる。なお、ガス温度の高い過熱器入口では、この一時的な増加が全減肉量に与える影響が大きい。550 時間以降に認められた 50 時間前後で 0.04 mm 程度の減肉が頻繁に生じると、試験片腐食速度は 7 mm/y 程度となるので実際には考えにくい。今回、分極抵抗の瞬時値を用いて腐食速度を算出しているが、分極抵抗を例えば過去 10 点のデータで平均化すると、図 3.7(a)に示す減肉量の推移と異なる結果が得られる。実挙動に即した減肉量の推移をモニタリングするには、得られた分極抵抗データから腐食速度の算出に際して、どういった処理が適当であるか、妥当性を判断する情報が乏しい現状では課題である。

3.5.2 付着灰分析

図 3.8(a), (b)に腐食センサ付着灰の断面観察結果ならびに図中の各領域における SEM-EDX 結果を示す。図下がセンサ側、上がガス側になる。

図 3.8(a)の SEM 写真より試験期間中のガス温度平均が 580 °C程度の過熱器入口に設置した腐食センサから採取した付着灰の断面は密なことが分かる。また、EDX 結果よりガス側の領域 4 では Ca や Cl が多く、領域 1 や 3 では Ca, S が多く検出されている。

一方、過熱器入口に比べてガス温度平均が 460 °C程度と、低い 3 次過熱器入口に設置した腐食センサから採取した付着灰の断面は図 3.8 (a)に比べて疎である。EDX 結果も図 3.8(a)とは異なり、各領域で試料電極の構成成分である Cr や Fe が認められる。このことは、構成成分の一部が溶解あるいは揮散したことを示している。

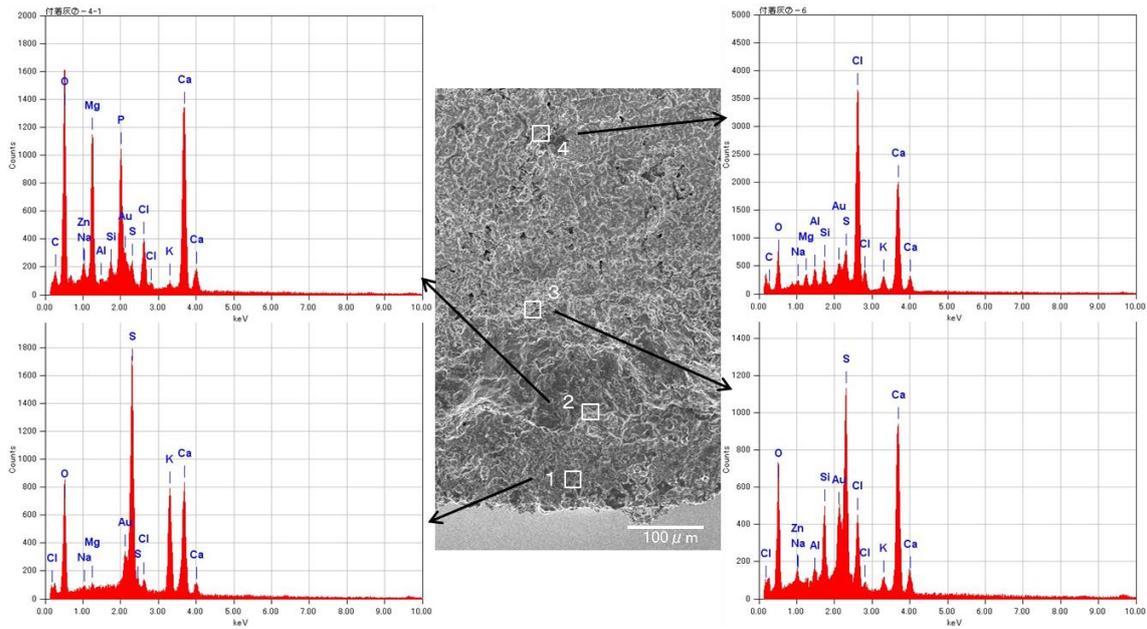


図 3.8(a) 腐食センサ付着灰断面および EDX (過熱器入口)

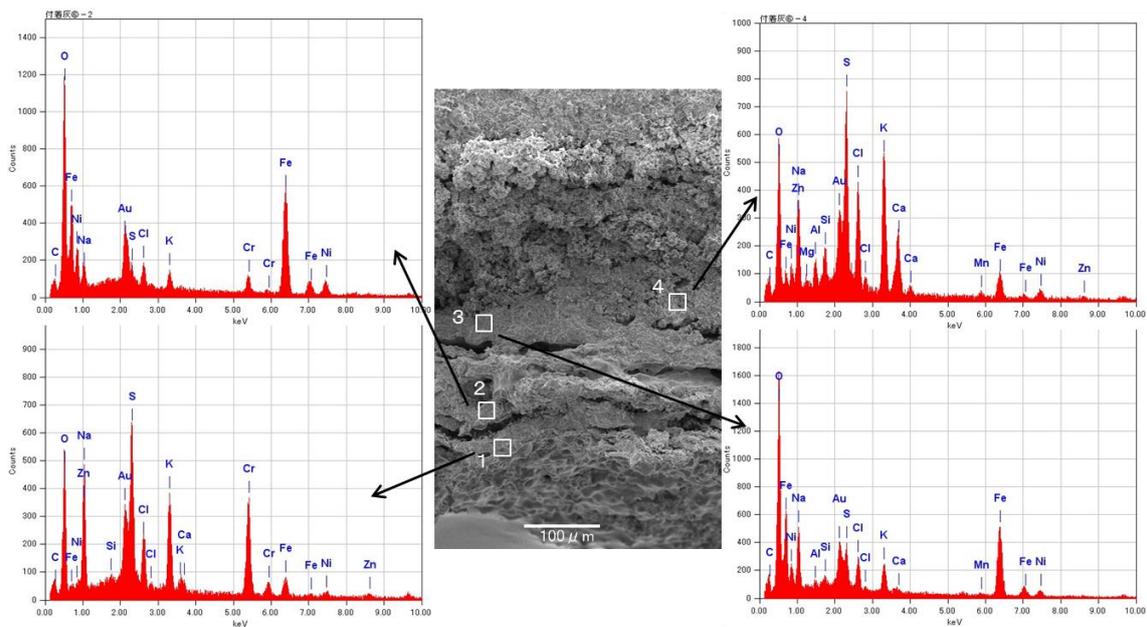


図 3.8(b) 腐食センサ付着灰断面および EDX (3次過熱器入口)

次に X 線回折により同定された結晶性物質と示差熱分析で検出された吸熱ピーク温度を表 3.6 に示す。表よりいずれの付着灰中も硫酸塩が多いが、過熱器入口に比べてガス温度の低い 3 次過熱器入口では NaCl が同定されていることがわかる。NaCl は他の塩化物や硫酸塩と共存して融点の低い溶融塩を生成する物質の一つである 9)。

また、両付着灰から 370 °C 程度の吸熱ピークが検出されている。この結果から、試料電極温度が 380 °C であることを踏まえると、本温度域に融点をもつ溶融塩による腐食が示唆された。加えて、3 次過熱器入口では 350 °C 程度にも吸熱ピークが検出されていることがわかる。

以上より、3次過熱器入口における曝露温度条件の方が、付着灰中における試料電極温度付近で熔融する熔融塩が多く生成していた可能性が高く、腐食が進行しやすかったと考えられる。

高温腐食機構については図 3.1 で説明したが、酸化皮膜は侵食されると再び酸化により修復（生成）される。したがって、金属の腐食減肉は、金属表面における酸化皮膜の生成速度よりも腐食速度が速いことで進行する。過熱器入口と3次過熱器入口においては図 3.9 のような違いがあると考えられる。過熱器入口では図 3.9(a)のように熔融塩による酸化皮膜の侵食は小さく（図中矢印）、腐食はほとんど進行しない。3次過熱器入口では灰中の熔融塩が多く、酸化皮膜の侵食が酸化皮膜の修復速度を上回るため腐食する。

なお、過熱器入口で440時間付近や550時間以降に一時的に認められた急激な腐食量増加の原因は、現段階では明らかにできていないものの、付着灰を密に形成していることから、燃烧しているごみ質の影響を受けて一時的に酸化皮膜の侵食を受けた際、酸化皮膜の修復に必要な金属面までの酸素の拡散が十分でなく、速度の関係が変化したものと考えられる。

表 3.6 付着灰分析結果

	過熱器入口	3次過熱器入口
X線回折	CaSO ₄ K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ NaCl CaSO ₄
示差熱分析	376.9°C (W) 730.5°C (S) 759.0°C (S)	352.1°C (W) 371.3°C (W)

W: 弱いピーク

S: 強いピーク

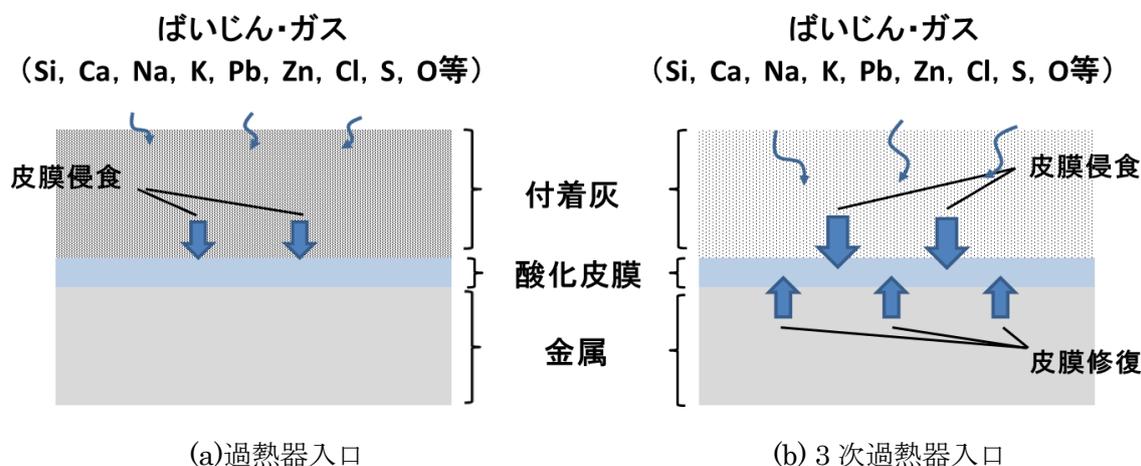


図 3.9 皮膜の侵食と修復

3.5.3 燃焼用空気の影響

図 3.6(b)より急激な変動を除くと 3 次過熱器入口においては周期の長い変動がみられ、また図 3.7(a)よりガス温度の高い過熱器入口ではほとんど腐食が進行しないことが分かる。試験期間中、図 3.7(c), (d)に示すように温度はほぼ一定であるのに対し、燃焼用空気量は変化している。そこで、腐食速度の大きな変化に及ぼす空気量の影響を把握することを目的として、3 次過熱器入口における腐食速度の推移と各燃焼用空気量との関係について調べた。図 3.10(a), (b)にそれぞれの測定値を含めた過去 10 点の値を平均化した移動平均の推移を示す。なお、扱った腐食速度データはデータ欠損部の少ない試験時間 480 時間以降のものである。

図 3.10(a)より腐食速度と時間差があるものの、乾燥段空気量の推移と比較的合致していることが分かる。また、図示していないが、一次空気量に対する各段の空気割合と腐食速度の関係についても調べたところ、乾燥段割合の推移との間に乾燥段空気量と同様な関係が認められた。

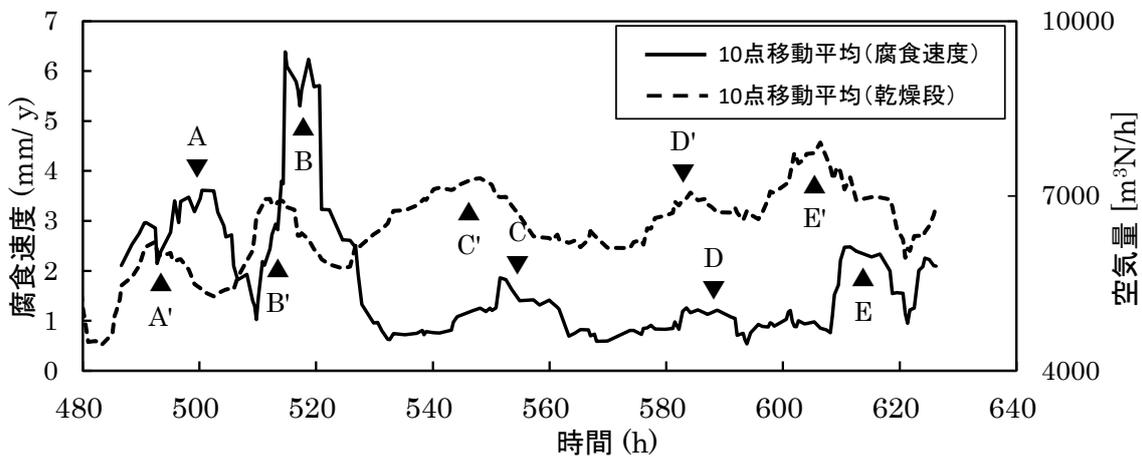


図 3.10(a) 腐食速度および乾燥段空気量の推移 (移動平均)

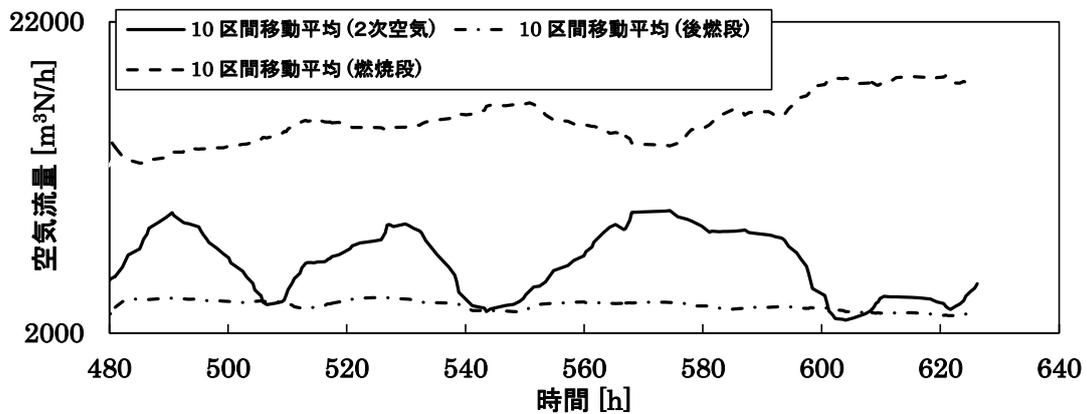


図 3.10(b) 各空気量の推移 (移動平均)

図 3.10(a)中に示す各ピークの最大値近傍の A-A'～E-E'点におけるおおよその時間差を表 3.7 に示す。なお、各ピークは細かい変動を含むが、なめらかな山型になると仮定して最大値となる時間を推定した。表より乾燥段空気量の変化の 3～6 時間後に腐食速度が変化していることが分かる。

表 3.7 腐食速度ピークと乾燥段空気量ピークの時間差

区間	A-A'	B-B'	C-C'	D-D'	E-E'
時間差	6時間	4時間	6時間	3時間	6時間

上記の結果を踏まえ、腐食速度（移動平均）と乾燥段空気量（移動平均）の相関について調べた。480～620 時間に渡り両者の相関を求めたところ有意な関係は認められなかったことから、腐食速度の 2 つのピークが認められる 480～540 時間までと、3 つのピークが認められる 540～620 時間までの 2 つに分けることにした。結果を表 3.8 に示す。決定係数が最大となる時間差は、いずれの時間帯も時間差 8 時間程度であり 5 %を有意水準とした場合、有意性が認められた。

表 3.8 腐食速度と乾燥段空気量の回帰分析結果

	480～540時間	540～620時間
時間差	8.4時間	8.9時間
決定係数	0.09	0.20
切片	-2.91	-1.94
係数	0.0009	0.0005
t値	2.55	4.50
P値	0.013	2.24E-05

ストーカ式焼却炉では一般的に乾燥段空気量は燃焼段で良好に燃焼するように制御されており、投入されたごみを乾燥させるために供給される。

Bojer ら¹⁰⁾はストーカ式の廃棄物焼却炉にて燃焼ガス組成、温度ならびに乾燥段、燃焼段、後燃焼段におけるごみ層からの揮発成分について調べており、Cl, Na, K, Ca はごみ投入口に近い乾燥段下流側で多く揮発し、燃焼段へと進むにつれて次第に減少していくと報告している。

Na や K の塩化物は過熱器管に付着し、高温腐食の原因となる溶融塩を形成する成分の一つであることが知られている¹¹⁾。そこで、腐食速度に及ぼす乾燥段空気量の影響について以下のように推察する。

乾燥段に供給される空気量を増加させると、乾燥したごみのうち燃焼する分が増加して、ごみの温度は上昇する。この際、供給空気中の酸素は燃焼で消費されるが、十分な酸素量がないため、Na や K の塩化物はそのまま揮発する。一方、乾燥段で Na や K の塩化物が揮発しなかった場合は、燃焼段にて揮発することになる。燃焼段では燃焼に必要な空気が供給されること

から余剰酸素があり，Na や K の塩化物の一部は硫酸塩化する。図 3.11(a)，(b)は熱力学的化学平衡計算ソフト（HSC Chemistry 5.11 (Outokumpu Research Inc. 現：Outotec Inc.)）を用いて，酸素不足条件（O₂濃度：0%）と酸素余剰条件（O₂濃度：3%）における400～1000℃までのNa化合物（塩化物，硫酸化物，酸化物）の存在比を試算した結果である。試算条件は燃焼ガス中のO₂濃度が6.4%，HCl濃度が250ppm程度，SO₂濃度が50ppm程度になるよう設定し，ここから酸素分を窒素分と置き換えO₂濃度を減じた。図から分かるように，酸素不足条件では800℃以上でNaClのほぼ全量がガス状となっているのに対して，酸素余剰条件では800℃と900℃ではNaClの半分程度がガス状となり，残りはNa₂SO₄となっている。ただし，1000℃ではNa₂SO₄も分解してNaClのガス状が増えている。

このように乾燥段から腐食要因成分であるNaやKの塩化物の揮発量が変わることで腐食センサ電極部への付着量に変化し，その影響により腐食速度が変動する。なお，PbやZnといった重金属類も同様な挙動を示し，十分な酸素がない環境では塩化物として揮発する。

乾燥段空気量に対して腐食速度の変動が8時間程度遅れているのは，NaやKの塩化物が燃焼により揮発し，一部が管に付着した後，これらが付着灰中で熔融塩を形成して，腐食反応が生じるまでの時間差があるためと考えられる。

前報²⁾において腐食速度の推移は燃焼用空気供給量と相関があることを報告していたが，今回得られたデータを用いて新たに解析したところ，乾燥段空気によって腐食環境が変化していることが判明した。

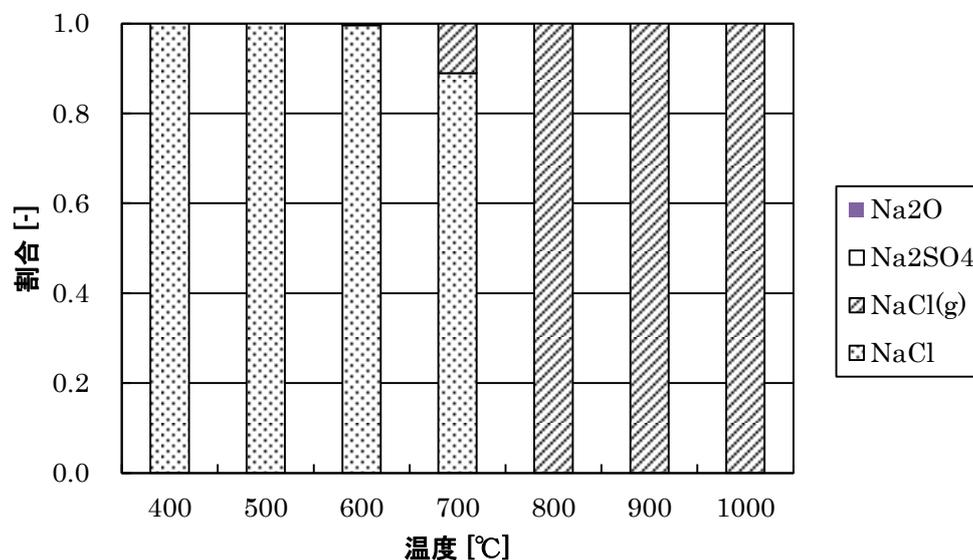


図 3.11(a) Na化合物の存在比（酸素不足条件）

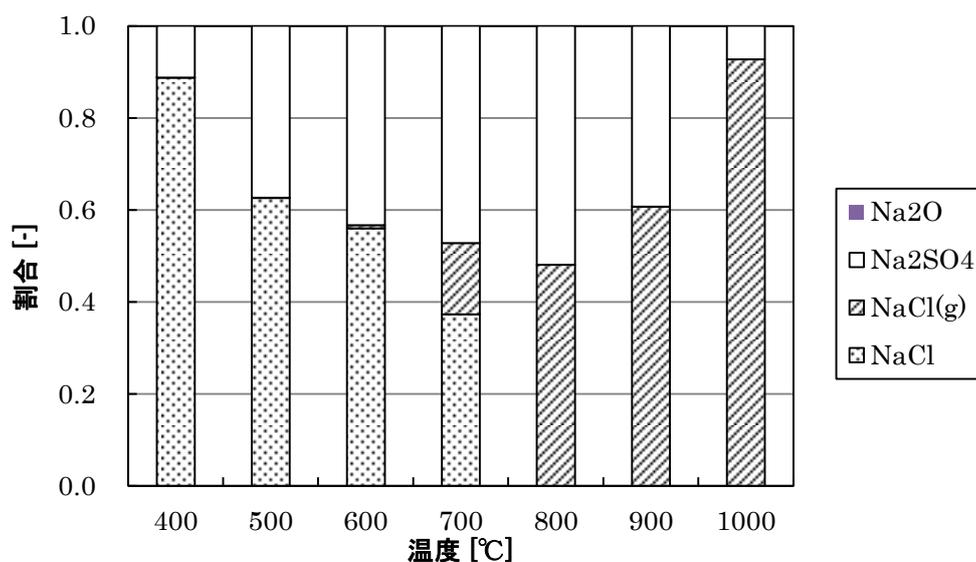


図 3.11(b) Na 化合物の存在比 (酸素余剰条件)

3.6 結言

実機環境下における過熱器管材料の腐食速度の変化と、その変化に及ぼす燃焼用空気供給量の影響を調べるため、交流インピーダンス法を用いた腐食センサを過熱器近傍に設置し、腐食連続モニタリングを実施した。結果を以下に示す。

①試料電極の腐食速度は時々刻々と変化していることを示し、ガス温度条件によって腐食の挙動が異なることを明らかにした。

また、腐食速度が短時間で増加する時間帯が観察された。この原因は明らかにできていないが、燃焼しているごみ質の影響を受けて一時的に酸化皮膜の侵食速度と修復速度の関係が変化したものと考えられる。

②試験期間中のガス温度平均が 460 °C 程度であった 3 次過熱器入口では腐食が進みやすい。これは、このガス温度域が試料電極温度 380 °C 程度に融点をもつ熔融塩の生成に適した領域であるためと考えられる。また、腐食速度は乾燥段空気量の増減に伴って変化し、乾燥段空気量の増減に対応して腐食速度が変化するまでには約 8 時間の差があることを示した。

乾燥段空気の供給量は、ごみ層からの Cl や Na, K といった過熱器管付着灰中の熔融塩を形成する成分の揮発量を変化させていることが考えられる。そのため、空気量の制御幅と全体の腐食量に及ぼす影響度合いによっては、燃焼制御により腐食環境を緩和化できる可能性を示しており、本研究で得られた知見は、過熱器管の長寿命化やさらなる高温化ボイラの設計に資する基礎的知見として活用できる。なお、ごみとして持ち込まれる腐食原因物質の量により腐食量が大きく変化する可能性もあることから、極力抑制していくことも重要である。

一方、連続モニタリング技術そのものについては、腐食センサで測定する分極抵抗の収率を

向上させることや、試験片減肉量でキャリブレーションすることなく、得られた分極抵抗値から直接精度の高い腐食速度が算出できるよう、様々な系や材料における $R_p \cdot I_{corr}$ 関係のデータベース化が必要であると考える。

また、腐食速度を算定する際に分極抵抗の瞬時値を用いるか、平均化した値を用いるかで減肉量の推移が変わる。実炉環境における材料の腐食挙動をより精度良くモニタリングするには、こういった方法が妥当であるかデータを蓄積して評価していくことが不可欠である。

参考文献

- 1) 吉葉正行：先進型廃棄物発電プラント環境における耐熱合金システムの複合型高温腐食損傷と対策，日本金属学会会報「まてりあ」Vol.38, No.3, pp203-211 (1999)
- 2) 竹田航哉，菅田雅裕，前川勇，上原伸基，村田英彰，下村育生，亀井裕次：高温腐食センサによるごみ焼却炉ボイラ伝熱管の減肉モニタリング，第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集，pp.151-152 (2009)
- 3) 春山志郎：電気化学 第2版，丸善（株），pp.287-302 (2006)
- 4) 特願 2008-228809 号
- 5) 新日鐵住金（株）：ボイラ用シームレス鋼管；https://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/P008.pdf（閲覧日 2016年2月7日）
- 6) 竹田航哉，松下康樹，内田博之：廃棄物発電ボイラの減肉特性，第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集，pp.429-430 (2012)
- 7) 亀井裕次，高島顕，水田明能，藤井健一：ごみ焼却ボイラ向け高温腐食センサの実炉試験，第50回材料と環境討論会講演集，D-302，pp.413-416 (2003)
- 8) 張弓，西方篤，水流徹：ごみ焼却炉模擬環境における合金の耐食性評価への交流インピーダンス法の適用，日本金属学会誌，Vol.60, No.10, pp.970-979 (1996)
- 9) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，平成4年度成果報告書，p.42 (2003)
- 10) M. Bøjer, P. A. Jensen, F. Frandsen, D.-J. Kim, O. H. Madsen, K. Lundtorp：Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: Full-scale experimental findings, Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp.528-539 (2008)
- 11) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM)：高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発，平成4年度成果報告書，pp.42 (2003)

第 4 章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラにおける小粒径ばいじんの腐食性に関する研究

4.1 緒言

第 3 章で示したようにストーカ式焼却炉ボイラにおいて、燃焼用空気量が腐食環境に影響を及ぼしていることがわかった。また、この原因として、焼却時に発生するばいじんの化合物形態の違いが関与していると推察した。

ボイラ管の高温腐食反応は、管と付着灰の界面で生じていることから、付着灰を対象とした研究は数多くあるものの、研究で用いている対象灰は運転中にボイラ壁面部やボイラ管に付着・堆積し、排ガスに曝されていた付着灰であり、排ガス中のばいじんとは性状が異なっているため、ボイラ管に付着した灰の腐食過程における性状の変化がどのように腐食に影響しているか不明である。また、下村ら¹⁾は国内のストーカ式焼却炉にてばいじんを分級して採取し、得られたばいじんを 3 種類に分類して燃焼排ガスを模擬した環境下における高温腐食試験を行い、粒径の小さなばいじんが、粒径の大きなばいじんに比べて強い腐食性を有することを実験的に報告しているが、腐食機構については示していない。

本章では、付着灰を形成する前のばいじんを供試材として高温腐食試験を行い、試験前後の化合物形態の変化が腐食反応に及ぼす影響を明らかにした。また、強い腐食性を有している小粒径ばいじんに注目して、燃焼条件による腐食低減策について検討した。

4.2 試験方法

4.2.1 ばいじん採取

都市ごみを対象としている全連続式のストーカ式ごみ焼却炉において、試験で使用するばいじんをアンダーセンスタックサンプラー（東京ダイレック（株））を用い、第 3 煙道の 2 次過熱器入口と 3 次過熱器入口計測座から JIS Z 8808（排ガス中のダスト濃度の測定方法）および JIS K 0302（排ガス中のダスト粒径分布の測定方法）に準じて行った。本施設のフローを図 4.1 に、採取位置を図 4.2 に示す。サンプラーは計測座よりも大きく煙道内に設置することができなかつたため、リボンヒータにてサンプラー部を加温し排ガス中の水分の凝縮を防止した。

アンダーセンスタックサンプラーは多段多孔ノズルによって、粒径別に粒子を捕集するものである。捕集される粒径は吸引速度およびガス温度によって決まることから、装置に付属した各ステージの動学的粒径と吸引流量の関係と温度補正係数を用いて粒径を算出した。上流側から順にステージ 1～8 とし、ガス流れの最上流側に設置する分級板を通過しないばいじんも回収して、ステージ 1 に含めた。なお、全ステージを通過する成分は最下流に設置したバックアップフィルタにて捕集されるが、フィルタから採取できないため、本試験の評価対象には含まれない。

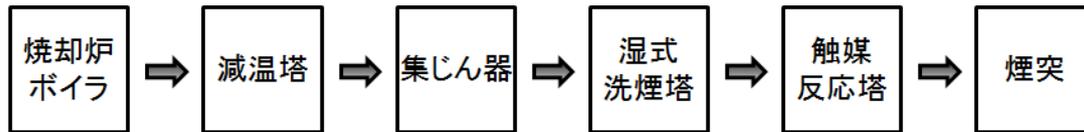


図 4.1 ばいじんを採取した施設のフロー

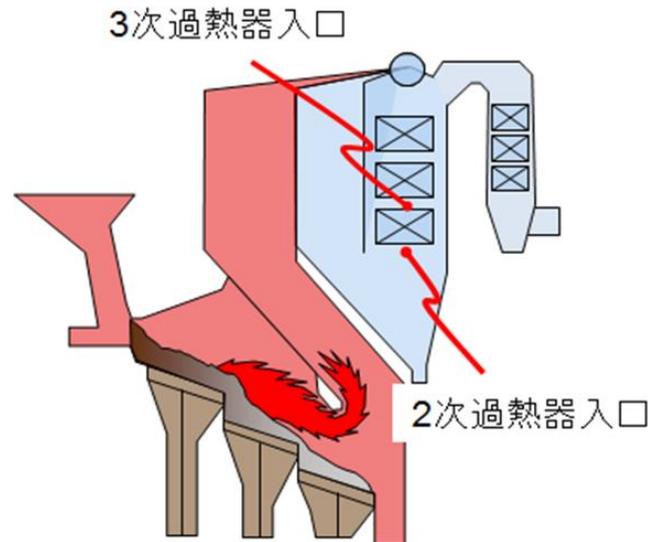


図 4.2 ばいじん採取位置

4.2.2 高温腐食試験

図 4.3 に試験装置の概略図を示す。曝露雰囲気を任意の温度に設定できる管状電気炉と、模擬燃焼排ガスを連続供給することができるガス供給系統から構成されている。腐食試験片は、セラミック板上に並べて管状電気炉に挿入した。模擬燃焼排ガス組成ならびに供給ガス流量は「高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発」²⁾で実施した試験方法を参考に決めた。模擬燃焼排ガス中の水分は、N₂ガスを流した状態の 120 °C に加熱した蒸気発生器に定量ポンプにより水を供給して発生した水蒸気を用いた。また、試験中の水分凝縮を防止するため、配管ヒーターは 110 °C に設定した。

現在、高効率発電として主流となっている廃棄物発電ボイラの蒸気条件は 4 MPa × 400 °C であるが、今回の試験時間で十分な腐食量が得られることを考慮して、試験温度は蒸気条件 4 MPa × 400 °C ボイラの過熱器管温度よりも高い 450 °C とした。

腐食試験片の材質について、上記 4 MPa × 400 °C ボイラでは腐食が懸念される高温側の過熱器管の材料として SUS310 系を使用することが多いが、本試験の目的はばいじんの腐食性を調べることにあるので、試験片には SUS310 系に比べて耐食性の劣る炭素鋼を用いることにした。表 4.1 に炭素鋼の化学組成を示す。灰塗布は試験片の 6 つの面全てに対して行った。今回の試験は JIS Z 2292 (金属材料の塩塗布高温腐食試験方法) に準拠した塗布試験であり、通常の塗布量は 20 mg/cm² となっているが、塗布量の影響を調べるため 3 とおりとした。

試験後は管状電気炉からセラミック板を取り出し、試験片に塗布した灰を回収した。回収した灰に含まれている磁性物をネオジム磁石を用いて手作業で除去して、試験後の灰サンプルとした。灰を除去した試験片は JIS Z 2290（金属材料の高温腐食試験方法通則）に準拠して脱スケール処理を施した。

試験前後の試験片質量測定を行い、質量減少量から腐食速度を算出した。試験条件を表 4.2 に示す。

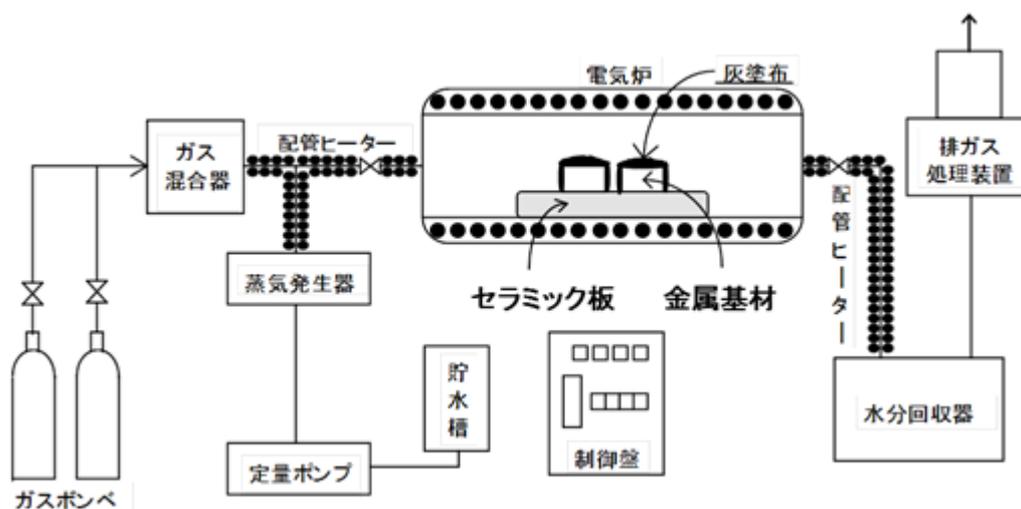


図 4.3 高温腐食試験装置

表 4.1 炭素鋼の化学組成

成分	Fe	C	Si	Mn	P	S
割合 [%]	Bal.	≦0.32	≦0.35	0.30~0.80	≦0.035	≦0.035

表 4.2 高温腐食試験条件

試験温度	450 °C
試験片材質	STB410
試験片寸法	10 mm×10 mm×5 mm
灰塗布量	10, 15, 20 mg/cm ²
ガス条件	CO ₂ :12 %-O ₂ :8 %-HCl:500 ppm-SO ₂ :50 ppm-H ₂ O:15 %-N ₂ :Bal.
ガス流量	0.1 cm/sec
試験時間	100 h

4.2.3 ばいじん分析

(1) 成分分析

ばいじんの成分分析を蛍光 X 線分析装置 ORBIS PC（アメテック（株））を用いて行った。分析元素範囲は Na~U であり、各成分の割合は FP（Fundamental Parameter）法による理

論計算により算出した。

(2) X線回折

ばいじんに含まれる結晶性成分を同定するため、全自動多目的X線回折装置PW3050（スペクトリス(株)）を用いてX線回折測定を行った。各化合物の定量はRIP(Reference Intensity Ratio)法に基づき算出した。

(3) 示差熱分析

ばいじんに含まれる物質の融点を調査することを目的として示差熱分析を行った。高温型示差熱走査熱量計DSC6300（セイコーインスツルメンツ(株)）を用いて、N₂ガス50 mL/min供給下において、10 °C/minで室温から900 °Cまで昇温して分析を行った。試料量は約20 mgとした。

4.2.4 燃焼用空気量の影響評価

燃焼用空気量がばいじん濃度に及ぼす影響を調べるため、本施設の通常運転時から1次空気量を増減させた。

4.3 試験結果

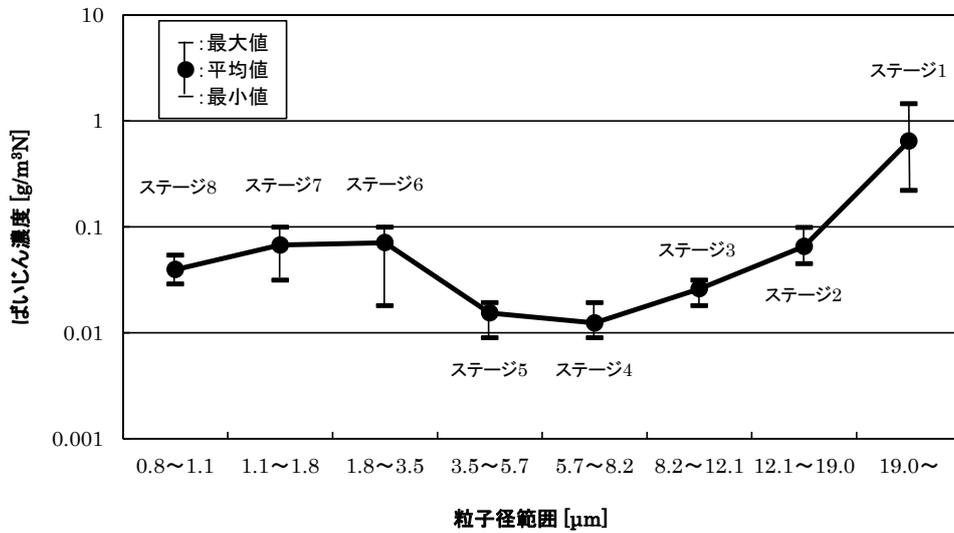
4.3.1 ばいじん特性

性状を分析するためのばいじん採取は、3次過熱器管入口の計測座から行った。アンダーセンスタックサンプラーによる1回あたりの各ステージのばいじん採取量は、微量であり成分分析に用いるには量が少ないことから、3日間に分けて1日20回程度（1回あたりの採取時間はおおむね5分）採取した。採取時のガス温度は446～476 °Cであり、吸引速度は12.3～13.1 L/minであった。採取後、1日ごとに各ステージで捕集したばいじん量を計測し、吸引ガス量からばいじん濃度を算出した。

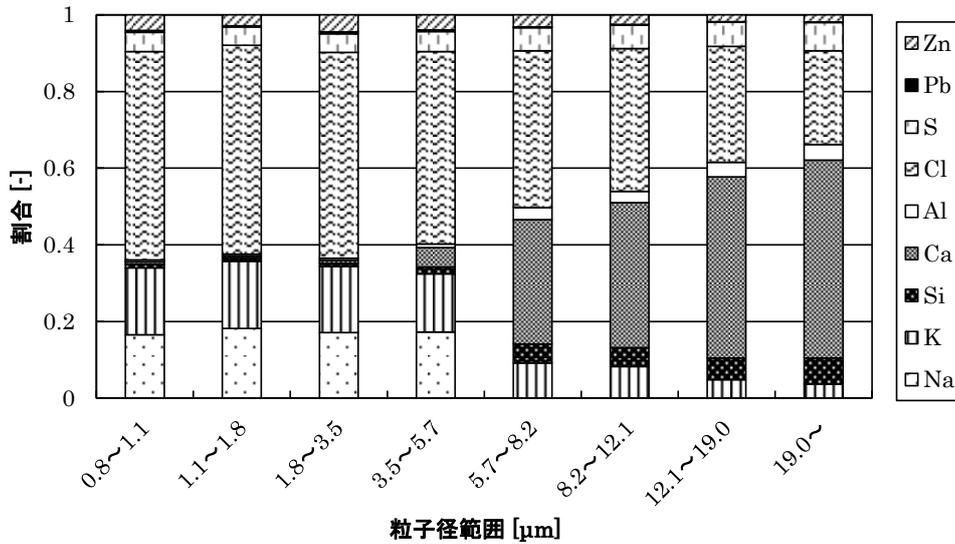
各ステージの平均値と3日間の最大値、最小値を図4.4(a)に示す。図から分かるように粒径の小さなステージ6～8に比べて、ステージ3～5は濃度が低下するものの、粒径が更になると濃度は増加する。こうした二山型になる傾向は、塩田ら³⁾や酒井⁴⁾が都市ごみ焼却施設のBF（バグフィルタ）前で計測した結果と同様である。これは、ごみ焼却時に気化した成分が凝縮・固化したばいじんの分布と、そうした化学変化のない高融点の成分からなるばいじんの分布の2つが重なっているためと考えられる。

次に図4.4(b)に蛍光X線分析による各成分の質量割合を示す。粒径が5.7 μmまではNaやK、Clが多く含まれているが、それよりも大きくなるとCaやSi、Alの含有量が漸次増加し、それに伴いClの含有量が低下している。Pbは含有量が0.1～0.5 %程度と他の成分に比べて非常に少ないものの、Znと同様に粒径が大きくなるにつれて減少する傾向にある。また、4.2.1に述べたようにバックアップフィルタで捕集されたばいじんは、フィルタから分離して採取することができなかつたため、蛍光X線分析は行っていないものの、粒径0.8～1.1 μmのばいじんと同様な成分と考えられる。

なお、計測範囲外である O（酸素）分は不明であるが、4.3.2 以降では硫酸等の化合物として腐食への影響を考察する。



(a) 各ステージのばいじん濃度



(b) 各ステージの捕集ばいじん成分割合

図 4.4 ステージごとのばいじん分析結果

4.3.2 高温腐食試験

(1) 試料の調製および分析

高温腐食試験に使用したばいじんは、2次過熱器入口で採取した。採取したばいじんは、図 4.4(b)を参考にして、成分割合の傾向から Na や K, Cl の多いステージ 6, 7, 8 それぞれで捕集したばいじんをすべて混合した試料（粒径：小）と、Si や Ca が多いステージ 1, 2 で捕集

したばいじんを全て混合した試料（粒径：大）と、その間となるステージ 3, 4, 5 それぞれで捕集したばいじんを全て混合した試料（粒径：中）の 3 種類に調製した。

以下、粒径の小さいほうからダスト A, ダスト B, ダスト C と表記する。それぞれの粒径や採取量等を表 4.3 に示す。

表 4.3 各試料の採取量およびばいじん濃度

採取場所	2次過熱器入口		
ガス温度	513°C, 546°C		
試料	ダストA	ダストB	ダストC
ステージ	6~8	3~5	1~2
粒径 [μm]	0.7~3.2	3.2~10.7	10.7~
採取量 [g]	1.26	0.66	2.71
ばいじん濃度 [$\text{g}/\text{m}^3\text{N}$]	0.214	0.113	0.463

表 4.4 に各試料の成分分析結果を示す。表 4.4 はダスト A とダスト C を比べ、成分割合が低いほうを基準に 3 倍以上増減している欄に網掛けしている。なお、表中の Rest は Fe や Cu 等の金属類のほか P 等である。

調製時に想定した通りダスト A は Na や K, ダスト C は Ca や Si, Al の割合が高くなっており、ダスト B はおおむね中間となっている。また、Zn や Cl は粒径が大きくなるほど、少ない傾向になっている。4.3.1 で分析した 3 次過熱器入口で採取したばいじんのダスト A, ダスト B と比較すると、それぞれの成分では割合に差があるものの、成分間の割合傾向は同様なことから、両者の腐食特性に大きな違いはないと考える。

表 4.4 各試料の成分分析結果

	[wt-%]		
	ダストA	ダストB	ダストC
Si	1.16	4.21	7.74
Al	0.52	2.71	6.24
Ca	1.64	30.73	47.98
Mg	0.10	1.48	N.D.
Na	14.69	11.02	N.D.
K	17.78	8.37	3.53
Pb	0.84	0.29	0.11
Zn	3.46	2.03	1.13
Cl	54.20	33.70	23.95
S	4.37	3.34	4.27
Rest	1.22	2.13	5.06

(2) 腐食量と塗布量の関係

図 4.5 はダスト A とダスト B を用いて行った高温腐食試験の結果¹⁾を、ばいじん塗布量と試験片減肉量の関係について、減肉量の平均値で整理したものである。ダスト A の塗布量が増えるにつれて、減肉量は漸次増加する傾向が認められる一方で、ダスト B では塗布量が減肉量に及ぼす影響は認められない。このことから、ダスト A はダスト B に比べて強い腐食性を有していることがわかる。なお、ダスト C は Na, K, Cl 含有量がダスト B に比べて少ないことから、腐食はダスト B よりも小さいことが推測される。

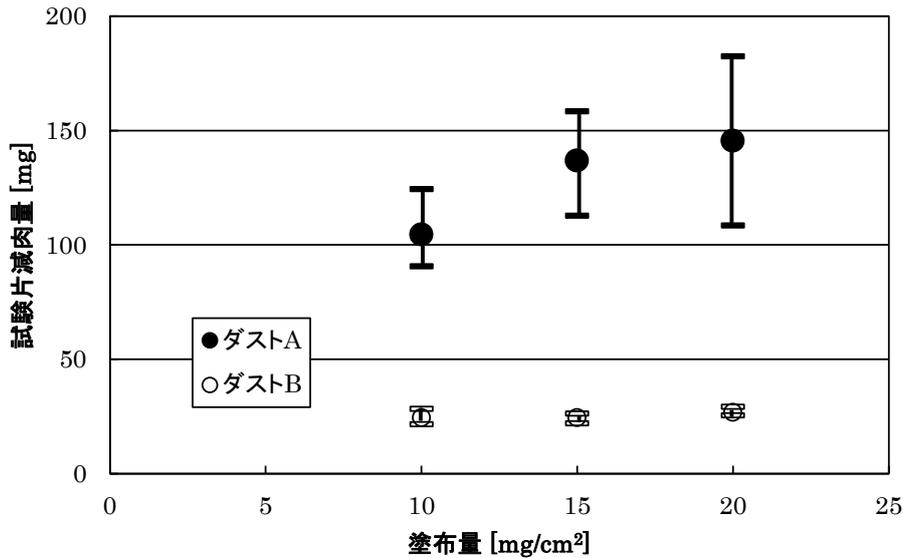


図 4.5 高温腐食試験における塗布量と試験片減肉量（平均）の関係

実環境下ではダスト A, ダスト B, ダスト C が混在している。そこで、付着灰を形成する際に含まれる成分割合と腐食量の間に関係性があるのか、あるいは混合による腐食の促進または抑制があるかを調べるため、ダスト A とダスト B を混合した試料についても評価した。塗布量は図 4.5 の 20 mg/cm² (64 mg) 一定とした。結果を図 4.6 に示す。なお、横軸の 0, 100 は図 4.5 のデータと同じである。

図中の破線はダスト A, B のみ時の試験片減肉量最大値・最小値をそれぞれ直線で結んだものである。この破線に囲まれた領域内は、腐食性の強いダスト A の濃度に減肉量が比例する線形関係にあると考えられる。ダスト B 割合 25 %はこれに合致しているが、ダスト B 割合 50 %のときの減肉量は領域よりも下回っており、腐食の抑制が起こったと考えられる。

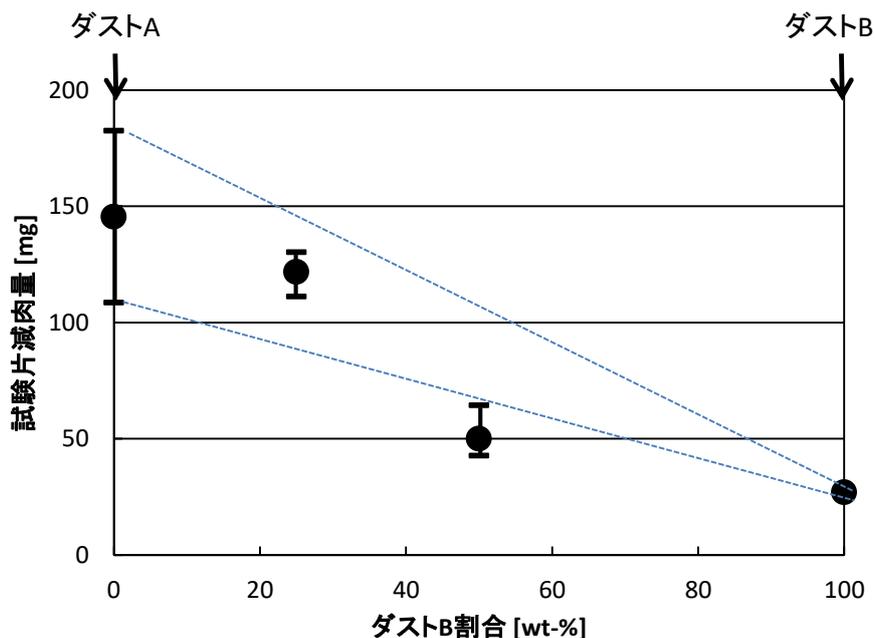


図 4.6 供試灰中のダスト B 割合と試験片減肉量の関係

4.3.3 高温腐食試験における灰特性と腐食

(1) 灰中の化合物形態の変化

表 4.5 に X 線回折分析にて検出された結晶性成分と準定量値を示す。試験前のダスト A, B の成分である Na, K の塩化物, Na や K からなる硫酸塩 (Na-K 硫酸塩), K と Ca からなる硫酸塩 (K-Ca 硫酸塩) ならびに Ca 化合物とその他に分類した。試験前のダスト A とダスト B の混合試料は, それぞれを単純に混合したものであることから分析は実施せず, ダスト A, B の結果から計算した。

なお, 表 4.4 に示すダスト A, B の蛍光 X 線分析結果と表 4.5 に示す X 線回折分析による試験前の各ダストの成分割合を比較したところ, それぞれの成分割合はやや異なるものの, 成分間の大小関係はおおむね一致した。

図 4.7 は各試料の試験前後における成分割合 (mol-%) である。ダスト A は試験前に比べて試験後には KCl の割合が大きく減少し, Na-K 硫酸塩の割合が増えていることが分かる。この変化は図 4.7 で右に行くほど少なくなり, ダスト B では Na-K 硫酸塩は検出されていない。また, 試験前のダスト A で検出された $K_2Ca(SO_4)_2$ といった K-Ca 硫酸塩は, 試験後のダスト A では消失したが, ダスト A とダスト B の混合試料では検出された。Ca 化合物では試験前の $CaCO_3$ が試験後に $CaSO_4$ になっていると考えられる。

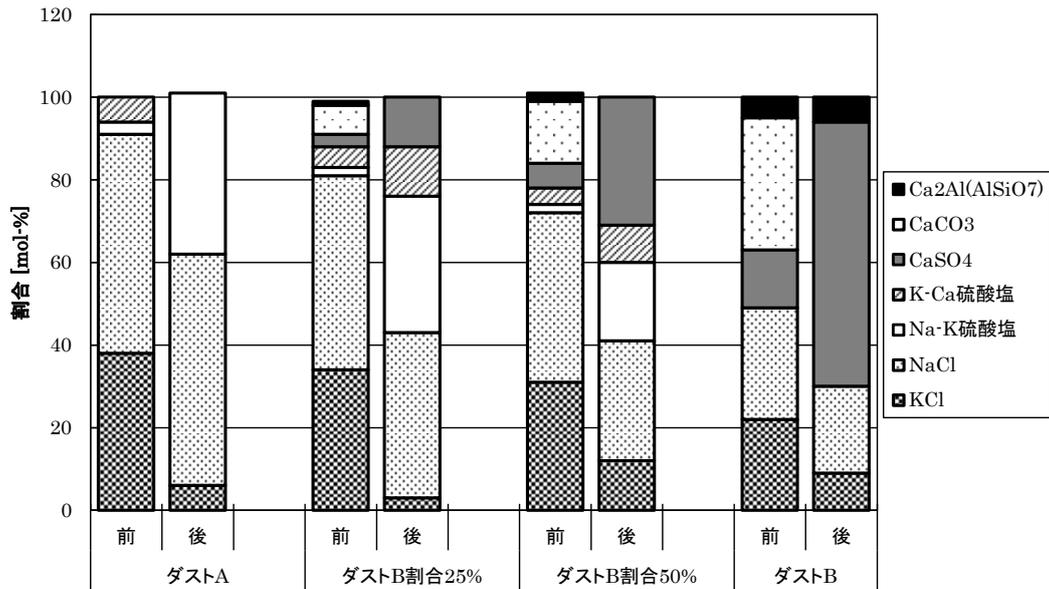


図 4.7 各試料の高温腐食試験前後の成分割合

(2) 示差熱分析結果の変化

図 4.8 に各試料の試験前後の示差熱分析結果を示す。ピーク挙動の変化が分かりやすいように、図の縦軸は一部加工している。吸熱ピークは試料中に含まれる水和物の脱離反応や共晶塩の溶融反応が生じた際に検出される。表 4.6 に溶融塩の種類と融点の一例⁵⁾を示す。

表 4.6 溶融塩の種類と融点の一例⁵⁾

物質名	融点(°C)
NaCl-KCl	660
NaCl-Na ₂ SO ₄	623
NaCl-K ₂ SO ₄	756
NaCl-PbCl ₂	410
NaCl-ZnCl ₂	262
KCl-Na ₂ SO ₄	720
KCl-K ₂ SO ₄	636
KCl-PbCl ₂	429
KCl-PbSO ₄	403
KCl-ZnCl ₂	232
NaCl-KCl-PbCl ₂	400
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	384
NaCl-KCl-Na ₂ SO ₄	518

表 4.5 各試料における高温腐食試験前後の X 線回折結果

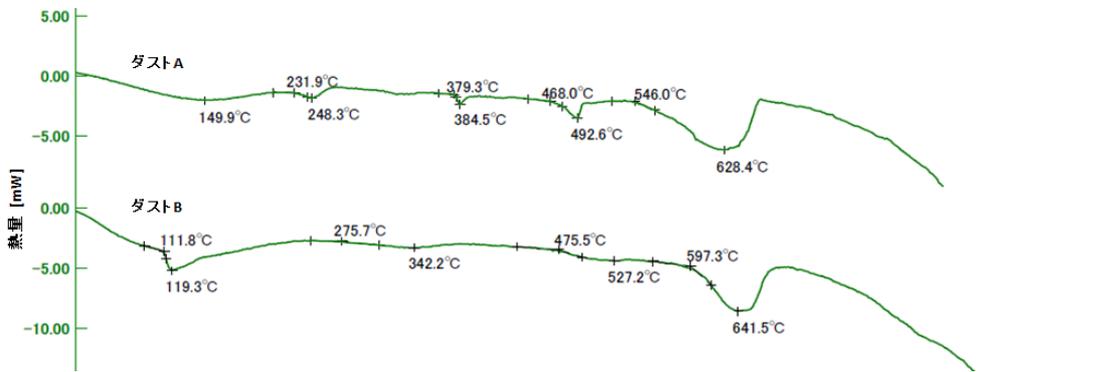
		wt-%		
	試験前	割合 [%]	試験後	割合 [%]
ダストA	NaCl	41	NaCl	30
	KCl	27	KCl	3
	K ₃ Na(SO ₄) ₂	9	K ₃ Na(SO ₄) ₂	36
			KNaSO ₄	25
			Na ₂ SO ₄	6
	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	24		
ダストB割合 25 %	NaCl	35	NaCl	17
	KCl	24	KCl	1
	K ₃ Na(SO ₄) ₂	7	K ₃ Na(SO ₄) ₂	19
			KNaSO ₄	16
			Na ₂ SO ₄	7
	CaCO ₃ ※1	7	CaSO ₄	12
	CaSO ₄	4		
	CaCO ₃ ※2	2		
	CaSO ₄ ·H ₂ O	2		
	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	18	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	18
		K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	8	
Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	4			
ダストB割合 50 %	NaCl	29	NaCl	13
	KCl	20	KCl	5
	K ₃ Na(SO ₄) ₂	5	K ₃ Na(SO ₄) ₂	14
			KNaSO ₄	9
			Na ₂ SO ₄	4
	CaCO ₃ ※1	13	CaSO ₄	21
	CaSO ₄	8	CaSO ₄ ·0.8H ₂ O	13
	CaCO ₃ ※2	5		
	CaSO ₄ ·H ₂ O	3		
	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	12	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	14
		K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	8	
Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	7			
ダストB	NaCl	17	NaCl	10
	KCl	13	KCl	4
	CaCO ₃ ※1	26	CaSO ₄	58
	CaSO ₄	15	CaSO ₄ ·0.8H ₂ O	15
	CaCO ₃ ※2	9		
	CaSO ₄ ·H ₂ O	6		
	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	14	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	13

※1: Calcite, ※2: Vaterite

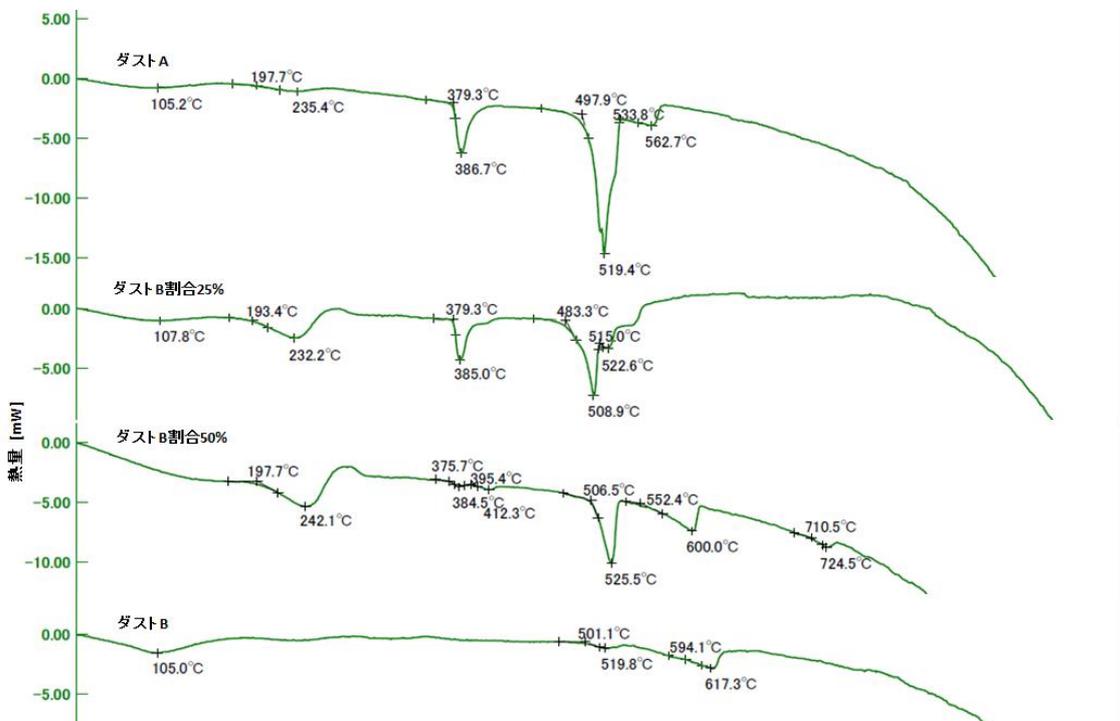
試験前のダストAでは380 °C程度と490 °C程度に吸熱ピークが認められたことから溶融塩を生成していることがわかる。高温腐食試験は450 °Cで行ったので、450 °Cで溶融している380 °Cに融点をもつ共晶塩が腐食に関与していると考えられる。なお、250 °C程度にも吸熱ピークが検出されているが、水和物の脱離反応か溶融塩によるものかは定かではない。

次にダストAについて試験前後で比べると、380 °C程度の吸熱ピーク強度が大きく変化していることがわかる。ピーク強度は溶融する共晶塩の量が多いほど大きくなることから、ダストAで試験後に増えたNa-K硫酸塩の存在が溶融塩の生成に寄与していることが考えられる。

一方、試験前後のダストBではこうした吸熱ピークがみられないことから、ダストBでは溶融塩が生成していないことが分かる。



(a) 試験前



(b) 試験後

図 4.8 高温腐食試験供試灰の示差熱分析結果

(3) 化合物形態の変化と腐食の関係

燃焼時にごみから揮発した成分は、ガス冷却に伴い凝縮するため粒径が数ミクロンのばいじんとなる。そのため、ダスト A では Na や K, Cl の割合が高く、ダスト B ではこうした揮発成分の割合が低下するため相対的に Ca や Si の割合が高くなる。

ダスト A に多く含まれる NaCl と KCl の固相間の状態に関しては、田中ら⁶⁾や米村⁷⁾が研究しており、図 4.9 に示すような NaCl-KCl 系の平衡状態図を報告している。そこで、試験前後における化合物形態の変化と腐食について、分析結果に基づき以下のように推察した。

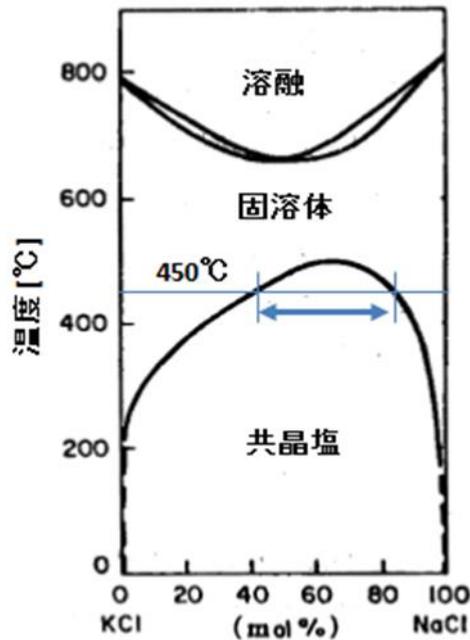


図 4.9 NaCl-KCl 系の状態図⁶⁾

図 4.10(a)のとおり塗布灰中の NaCl と KCl は均質に分散しているのではなく、割合の異なる部分が混在している。そのため、今回の高温腐食試験条件である 450 °C においては NaCl-KCl の共晶塩と固溶体の両方が存在する。図 4.9 に示す矢印範囲における共晶塩の一部は Pb や Zn といった重金属類の塩化物によって融点が低下し、図 4.10(b)に示すように NaCl-KCl 系溶融塩が生成される。溶融塩中では金属表面に形成される酸化皮膜との電気化学反応により腐食（溶融塩腐食）が起こる。図 4.11 は過熱器管の付着灰中における反応について模式的に示したものである。図中の金属は高温側の過熱器管材料として一般的に使用される SUS310 系であり、Cr₂O₃ は酸化皮膜の成分である。溶融塩中では、この Cr₂O₃ が溶解し腐食が進行する。

一方、溶融塩にならない共晶塩や固溶体は、ガス中の SO_x (SO₂+SO₃) との反応により硫酸塩化する。硫酸塩化の際に HCl を生成⁸⁾するため、溶融塩周辺で局所的に HCl の分圧が高くなる。佐藤ら⁹⁾は塩化物系溶融塩の付着下で、650 °C 条件における Ni の溶融塩腐食に及ぼす雰囲気中の HCl の影響について調べており、HCl の濃度が高いと腐食が促進されることを

示している。今回の高温腐食試験温度とは異なるものの、塩化物系の熔融塩腐食においては、硫酸化が進むほど、すなわち HCl ガスが生成するほど腐食量は大きくなる。

以上のことから、Na-K 硫酸塩は HCl の供給源として寄与した結果の生成物と考えられる。また、図 4.8(b)で 380 °C 程度の吸熱ピークが明確に認められたダスト A やダスト B 割合 25 % では、試験後の KCl 割合が極めて低いことから、熔融塩の生成もしくは腐食反応により KCl が低下することが示唆される。

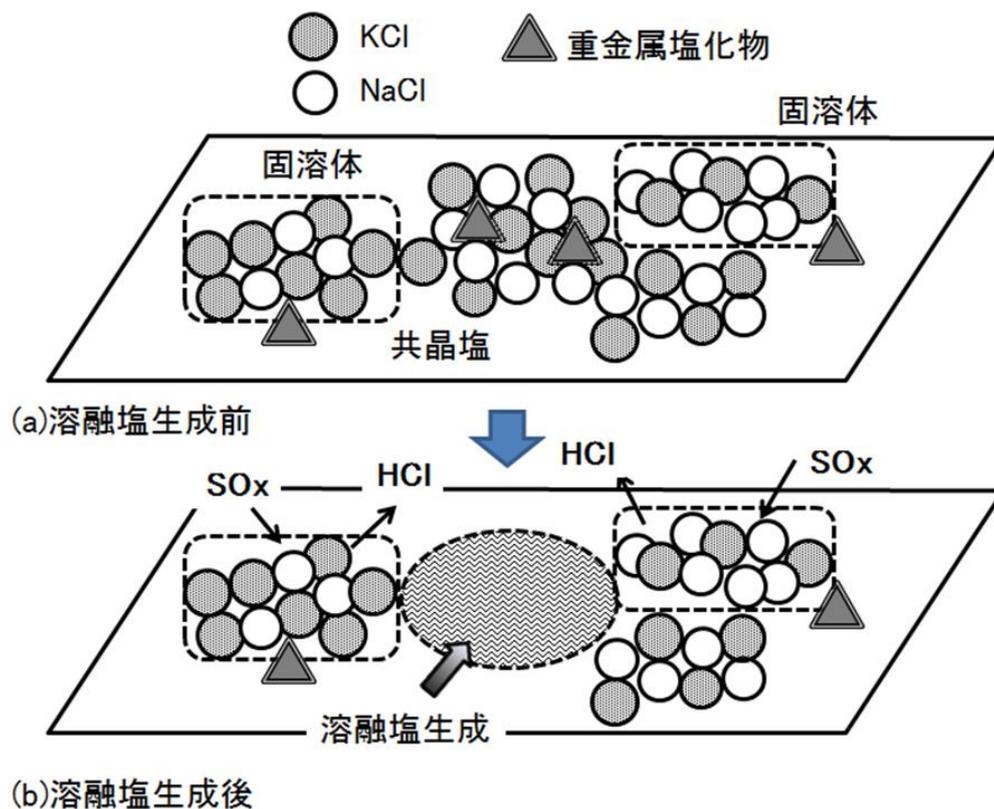


図 4.10 高温腐食試験における塗布灰中の各成分状態 (Ca 化合物：無)

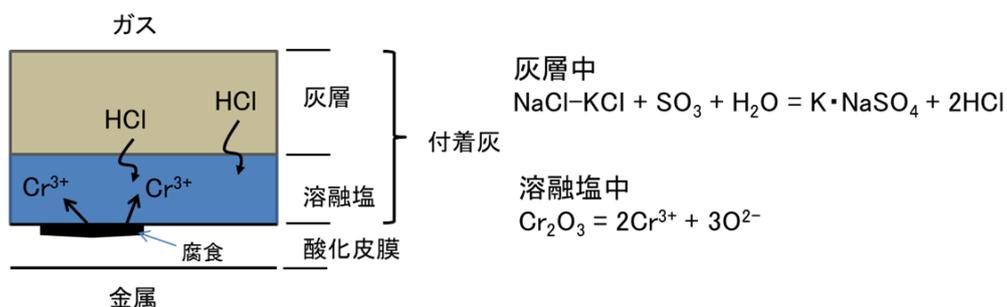


図 4.11 付着灰中の熔融塩腐食反応模式図

4.3.3 (2) で述べたようにダスト B には NaCl や KCl が含まれるものの、熔融塩が生成していなかったことから、CaSO₄ などの Ca 化合物が熔融塩の生成を抑制していることが考えら

れる。

そこで、腐食が抑制されたダスト B 割合 50%時の機構について推察した。この条件でも、図 4.8(b)と試験後の KCl 割合から、溶融塩がほとんど生成していないと考えられる。

図 4.12 は CaSO_4 が多く存在する場合の模式図である。Ca のイオン化傾向は Na よりも大きいことや、KCl と CaSO_4 の結晶格子の大きさが同程度^{10, 11)}であることから、試験条件温度では K-Ca の固溶体が優位に生成される。そのため、共晶塩で存在する KCl の量が減少して、NaCl-KCl 系溶融塩の生成量が少なくなり、腐食性の強いダスト A の濃度低下以上に減肉量が低減する。

なお、ここで述べた溶融塩の生成抑制に加えて、神山ら¹²⁾が可能性を示しているように、溶融塩腐食そのものを抑えていることも考えられる。

ダスト B の腐食は溶融塩腐食ではなく、高温腐食試験で供給した模擬排ガスに含まれる酸性ガスによるものと考えられる。

また、図 4.8 から分かるように試験前には検出されなかった 520 °C 程度の吸熱ピークが新たに発現している。この原因として、硫酸塩化した化合物とで新たな溶融塩を生成したことが考えられる。このことは、520 °C 程度の温度条件では、この溶融塩に起因する溶融塩腐食が起きる可能性のあることを示唆している。

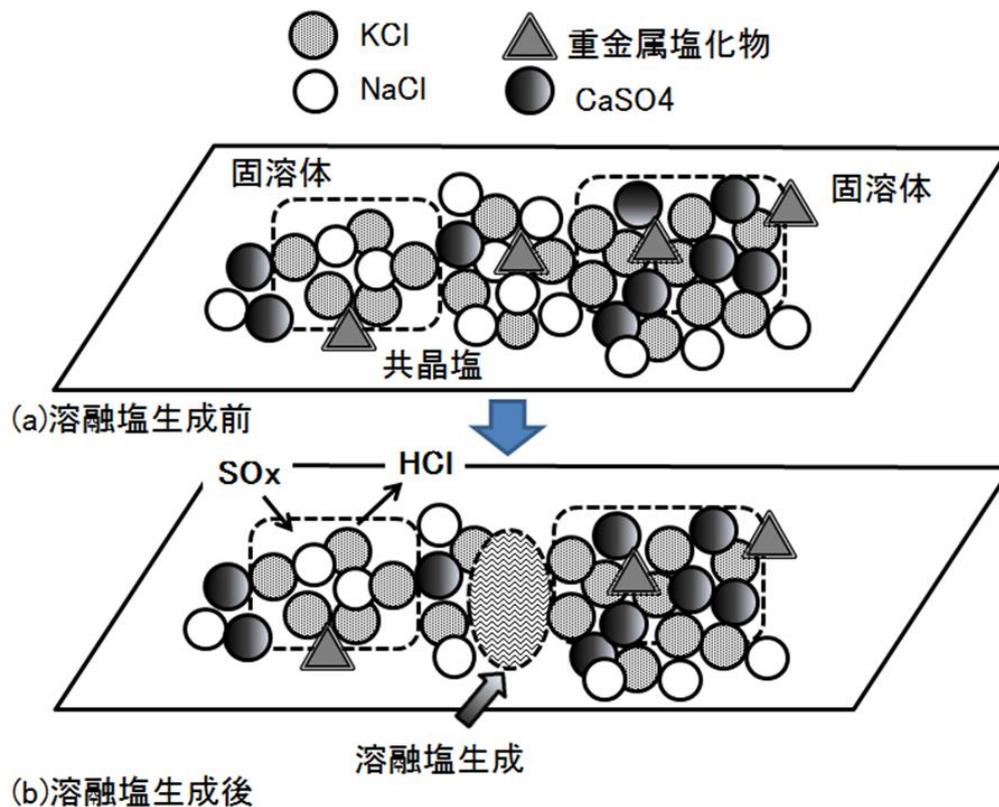


図 4.12 高温腐食試験における塗布灰中の各成分状態 (Ca 化合物：有)

4.3.4 燃焼用空気量の影響

(1) 施設の運転条件

3.3 (1) で述べたように Na, K が腐食を促進させ、Ca が抑制する効果をもつと考えられる。すなわち図 4.4 において粒径が小さいほど Na, K が多く、Ca が少ないダスト A が腐食促進、ダスト B や C が腐食抑制の効果を持つ。そのため、ダスト A が多いほど 4 MPa×400 °C ボイラにおける過熱器管の腐食が進行すると考えられる。

Ca や Si は焼却炉内で発生した粉じんそのものの中に含まれており、気化や凝縮といった化学反応の起こりにくい元素である¹³⁾。このことから、ガス流速が速いほどガスに同伴される量が増えることが考えられる。

そこで、ダスト A の生成量に及ぼす 1 次空気量の影響を調査した。1 次空気量を増減し、それぞれの条件でばいじんの採取を 1 日あたり 4 回実施した。各条件における主要な運転データのばいじん採取期間中の平均値について、燃焼ガス温度および BF 出口 O₂ 濃度を除き、通常運転時の値を基準とした比率として表 4.7 に示す。

本施設は 1 日あたりのごみ処理量が設定値となるよう運転しており、試験中は全て同じ処理量であった。燃焼は予め設定した制御パラメータに基づいて、1 次空気量や 2 次空気量が制御されるが今回、通常運転時から 1 次空気量の設定値のみを増減させたため、燃焼状態は主に 2 次空気量によって制御した。1 次空気量減の 2 回の試験で 1 次、2 次空気量に差異が生じているのは、発熱量（運転中における施設の熱バランスに基づき算出）の違いにみられるように、供給するごみ質が変化しているためである。ただし、1 次空気量が少ない条件ほどガス温度は高く、BF 出 O₂ 濃度は低くなっていることがわかる。

表 4.7 施設の主要運転データ

条件	1次空気量減		通常運転	1次空気量増	
	(1)	(2)			
処理量	1.00	1.00	1.00	0.99	
1次空気量	0.92	0.87	1.00	1.10	
2次空気量	0.93	1.06	1.00	0.97	
発熱量推計値	0.94	0.98	1.00	0.95	
主蒸気流量	0.96	1.00	1.00	0.95	
燃焼ガス温度	°C	995.1	1020.7	984.1	969.5
BF出口O ₂ 濃度	%	8.3	7.9	8.9	9.6

図 4.13 に 1 次空気量と各ダスト濃度ならびにバックアップフィルタで捕集されたダスト (BUF と表記) の関係を示す。ダスト濃度は、各ステージの全 4 回の計測値から最大値と最小値を除いた平均値とした。図より BUF とダスト A の合計は、いずれの条件でも 0.5 g/m³N 程度であることが分かる。1 次空気量減の際に上述したごみ質変化によるばらつきが生じているが、全体としてみると 1 次空気量増によってダスト B, C の割合が大きくなっている。これ

は当初想定したように、ごみ層を通過するガス流れが速くなり、巻き上げ等によりガスに同伴される量が増えたためと考えられる。

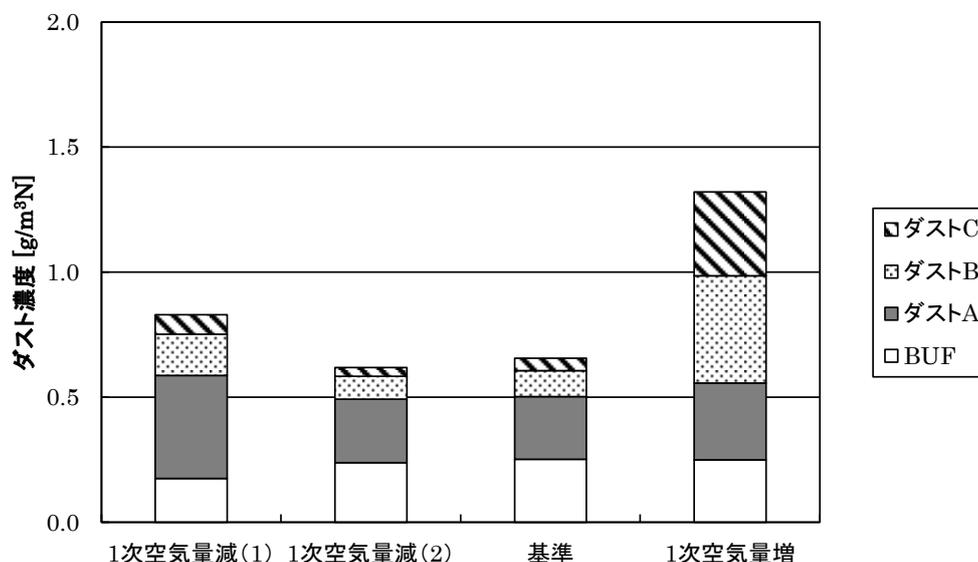


図 4.13 1次空気量と各ダスト濃度の関係

(2) ダスト性状の変化

1次空気量が各ダストの成分に及ぼす影響を確認することを目的として、各条件時にアンダーセンスタックサンプラーで採取したばいじん（全ステージを合わせたもの）の成分を表 4.8 に示す。計測範囲外である酸素は除いた mol 割合である。

各元素は表 4.5 に示す試験前条件のように塩化物や硫酸化物のほか酸化物といった化合物で存在する。しかし、表 4.8 の基準条件時における酸素割合が分からないため、塩化物や硫酸化物の割合が1次空気量によってどのように変化したかが比較できない。そこで Cl を基準として Na, K, Ca それぞれと Cl 分の比を求めたものを図 4.14 に示す。図より Na, K, Ca の割合はいずれも 1 を下回っており Cl 分が十分にあることから、Na や K はほぼ塩化物であると考えられるものの、表 4.5 の結果から Na と K の一部は硫酸塩でも存在していると推察される。

腐食を促進させる効果を持つ Na, K は、1次空気量減と基準ではほぼ変わらない。しかし、1次空気量増では Na/Cl, K/Cl は低下する一方で Ca/Cl が増加し、図 4.12 で Ca 量の多いダスト B, C 割合が増加していることと整合している。

これらのことから、1次空気量の増加によって腐食を抑制する効果のある Ca の割合が増えるため、ボイラ管の腐食が軽減される可能性が示唆される。

Na/Cl, K/Cl が低下する理由として、塩化物ではなく、例えば Na や K の硫酸塩の形態が増えたことも考えられる。第 3 章で示したように、腐食センサを用いた腐食連続モニタリング試験にて、乾燥段空気量の変化により腐食センサで検出する腐食速度が増減し、その理由として乾燥段から Na や K の塩化物の揮発量が変わると推定している。なお、1次空気量がばいじ

んの化合物形態に及ぼす影響については、各ステージで捕集した灰のより詳細な分析を行う必要がある。

表 4.8 各 1 次空気量条件におけるばいじん成分

	1次空気量減(1)	1次空気量減(2)	基準	1次空気量増
Si	3.73	2.61	3.27	5.40
Al	1.89	1.47	1.78	3.50
Ca	13.52	4.89	11.42	27.13
Mg	1.15	N.D.	1.16	1.70
Na	17.98	22.59	16.28	9.84
K	9.37	11.87	9.33	5.06
Pb	0.07	0.10	0.07	0.04
Zn	1.43	2.31	1.58	1.00
Cl	41.80	46.73	39.21	31.82
S	5.80	5.52	7.54	9.78
Rest	3.27	1.91	8.37	4.74

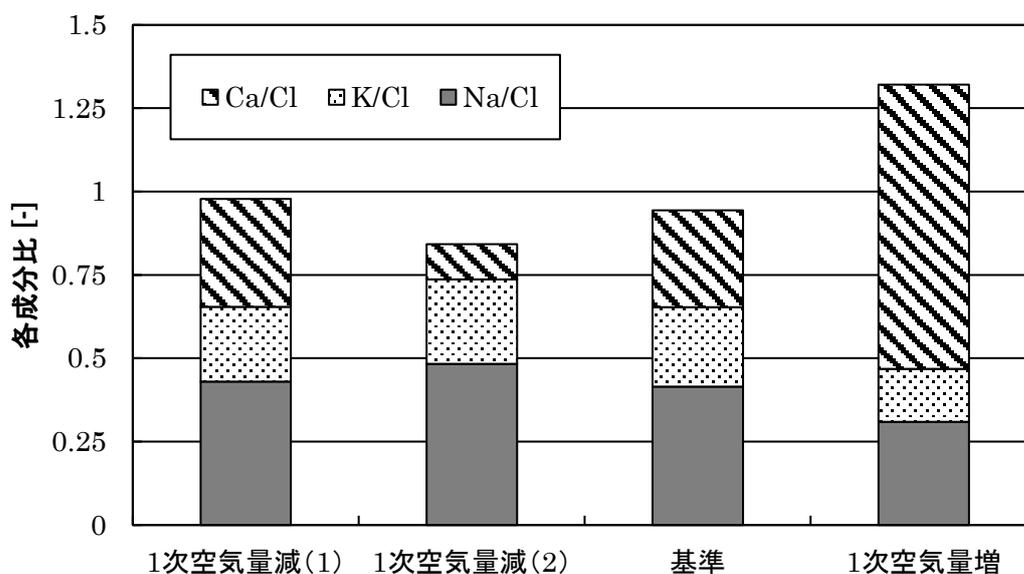


図 4.14 各条件における捕集ばいじん中の成分比

4.4 結言

今回の試験で得られた主な知見は以下の通りである。

- ①アンダーセンスタックサンプラーを用いてばいじんを粒径別に採取したところ、粒径 6 μm よりも小さな粒子は Na や K, Cl の割合が高く、粒径が大きくなるにつれて Na や K は減少し、Ca の割合が高くなる。
- ②採取したばいじんを粒径別に 3 つのグループに分類して、温度条件 450 $^{\circ}\text{C}$ にて塗布試験を行った結果、最も粒径の小さなグループ（ダスト A）では腐食性が強く、次に粒径の小さなグループ（ダスト B）では腐食性は弱い。
- ③ダスト A, B ならびにその混合試料による塗布試験の結果から、Na, K が腐食を促進し、Ca が熔融塩腐食の抑制と熔融塩そのものの生成を抑える効果がある。
- ④1 次空気量を増やすことで、ばいじん中に含まれるダスト A の割合が低下することから、ボイラ管の腐食が軽減される可能性が示唆される。

①②より、腐食を促進させる Na, K を多く含む粒径の小さなばいじん割合を低下、あるいは抑制効果をもつ Ca を多く含む粒径大のばいじん割合を増加させることで、腐食を抑制することができると考えられる。発生するばいじんの性状をコントロールすることは困難であるが、④の 1 次空気量の増加は、粒径の小さいばいじん割合を低下させることによる制御方法の一つとなりうる。また、本研究では明らかにできていないが、1 次空気量の影響によりばいじんの化合物形態が変わることで、腐食が軽減されることも考えられる。

なお、塗布試験ではばいじんを粒径別に任意に塗布したが、実機ボイラ管への粒径別の付着割合の調査、ならびに腐食を抑制するために腐食性をもたない粒子を添加する方法は今後の課題である。

また、今回の腐食試験で腐食性が強くなかったばいじんについても、試験後に 520 $^{\circ}\text{C}$ 付近に吸熱ピークが検出されており、新たな熔融塩の生成が示唆された。蒸気条件をより高温化する場合、この熔融塩の融点付近では 400 $^{\circ}\text{C}$ 級ボイラとは異なる熔融塩腐食が生じる可能性が高いことが示された。

参考文献

- 1) 下村育生, 竹田航哉: 廃棄物発電ボイラの高温腐食に及ぼすダスト粒径の影響, 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.431-432 (2012)
- 2) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM): 高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発, 総合成果報告書 (平成3~11年度), p.15 (1999)
- 3) 塩田憲司, 今井玄哉, 高岡昌輝, 木本 成, 松井康人, 大下和徹, 水野忠雄, 森澤眞輔: 都市ごみ焼却施設から排出される微小粒子へのダイオキシン類除去対策強化による効果, 大気環境学会誌, Vol.46, No.4, pp.224-232 (2011)
- 4) 酒井護: 都市ごみ焼却施設排ガス中の粒子状物質, 大阪市立環科研報告, 平成25年度, 第76集, pp.29-35 (2014)
- 5) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM): 高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発, 平成4年度成果報告書, p.42 (1992)
- 6) 田中章彦, 片山 博: NaCl-KCl-NiCl₂系平衡状態図について, 室蘭工業大学研究報告. 理工編, Vol.7, No.1, pp.361-367 (1970)
- 7) 米村道子, 小寺嘉秀: 固溶体の生成過程 NaCl-KCl系およびCaO-SrO系, 日本化学会誌, Vol.1981, No.9, pp.1462-1467 (1981)
- 8) 久保田宏, 金谷 健: ごみ焼却炉内での塩化水素生成および除去反応の熱力学的考察, 公害と対策, Vol.15, No.8, pp.1115-1120 (1979)
- 9) 佐藤芳幸, 石川博也, 原 基: 923Kにおけるニッケルの熔融塩腐食に対する雰囲気中の塩化水素および水蒸気の影響: 日本金属学会誌, Vol.66, No.6, pp.590-596 (2002)
- 10) 化学大辞典 (第5版), (株) 東京化学同人, p.313 (1998)
- 11) 荒井康夫, 安江 任: I型無水セッコウの結晶構造, 石膏と石灰, Vol.1974, No.132, pp.202-206 (1974)
- 12) 神山直樹, 森田拓之, 吉葉正行, 安楽敏朗, 高倉 優: 高効率廃棄物発電ボイラの熱力学的環境変化予測とAlloy625過熱器管の高温腐食損傷機構, 日本学術振興会, 耐熱金属材料第123委員会研究報告 別刷, Vol.56, No.1 (2015)
- 13) 貴田晶子, 野馬幸生, 高延堅三: 焼却炉における元素の挙動とその類似性, 廃棄物学会論文誌, Vol.2, No.1, pp.11-20 (1991)

第 5 章 ストーカ式ごみ焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制材としての天然ゼオライトに関する研究

5.1 緒言

第 4 章の小粒径ばいじんの腐食性に関する研究成果に基づき腐食性の強いばいじんと同程度の粒子径をもつ腐食に不活性な粒子（以下、抑制材と表記）を、過熱器管のガス流れ上流側から供給し、抑制材を腐食性の強いばいじんと同じように熱泳動で過熱器管表面に付着させることで腐食を抑制する技術（以下、本技術）を考案した^{1) 2)}。過熱器管表面では付着灰中に抑制材が共存し、強い腐食性を有するばいじん濃度が低下することで腐食量が抑制される。本技術の概要を図 5.1 に、従来の付着灰中の模式図と本技術適用時の模式図をそれぞれ図 5.2(a), (b)に示す。

本技術において、抑制材は例えば第 2 煙道上部から供給される。ボイラ内に供給された抑制材の一部は過熱器管、あるいはその後段にあるエコノマイザー管に付着するか、更に後段にある集じん器にて回収される。それぞれの管に付着した抑制材は、スートブローで払い落され、下部のホッパから灰として排出される。そのため、供給した抑制材量だけ灰の処理量が増えることから、供給量を極力少なくする必要がある。

本章では高温腐食試験により、腐食抑制効果の高い抑制材を選定するとともに、抑制材混合割合と抑制効果の関係を明らかにした。また、抑制効果の高い抑制材を対象に「抑制材の安定性」、「ガス状腐食性成分の捕捉」、「酸性ガス除去」の観点でガス相との反応挙動を調べるため、図 5.3 に示すように抑制材を供給してから回収されるまでを 3 つの領域に区分し、それぞれ実環境を模擬した条件で試験を行った。

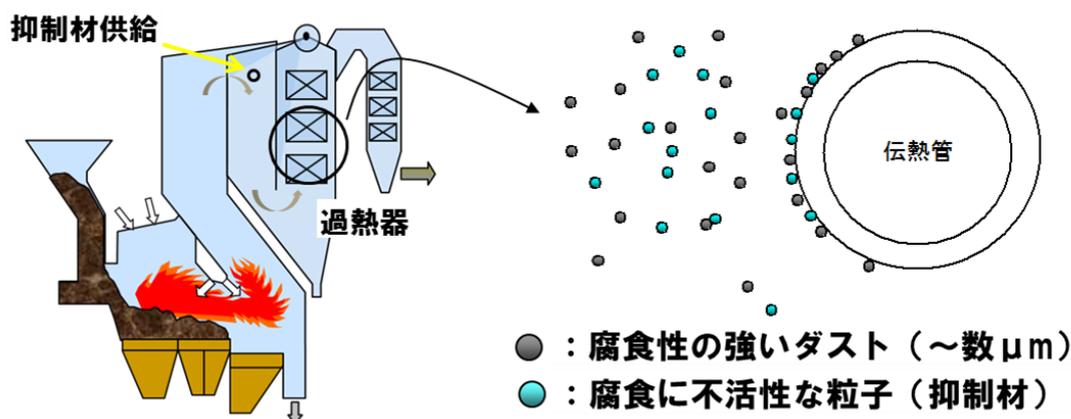


図 5.1 腐食抑制技術の概要図

シリカ微粒子はケイ砂と合成シリカを用いた。ケイ砂は市販のものをめもの乳鉢で粉砕して使用し、合成シリカは化粧品や医療品向けに利用される工業用製品を使用した。

ゼオライトは多孔質結晶性アルミノケイ酸塩およびメタロケイ酸塩であり³⁾、分子ふるい能やイオン交換能のほか、吸着能を有する。合成ゼオライトは主に工業用として触媒や吸着剤などに利用される。天然ゼオライトは土壌改良剤などに利用されているほか、近年はセシウム吸着機能にも着目されている。

今回の試験では、合成ゼオライトはカチオン種がカリウム、ナトリウム、カルシウムの A 型ゼオライト 3 種類（和光純薬工業（株））ならびにカチオン種がヒドロゲンとナトリウムの Y 型ゼオライト 2 種類（和光純薬工業（株））を使用した。また、天然ゼオライト（日東粉化工業（株））は福島県産でモルデナイト型のものを用いた。A 型ゼオライトは直径約 1.6 mm、長さ 2~6 mm の形状であり、ケイ砂と同様にめもの乳鉢で粉砕して試験に用い、Y 型ならびに天然ゼオライトは平均粒子径が数 μm と小さいことから、そのまま試験に用いた。

なお、A 型は立方晶構造であり、構成するケイ素とアルミニウムの比 (Si/Al) が 1 のもの、Y 型はホージャサイト構造を有し、Si/Al が 1.5 以上のものである³⁾。

5.2.2 抑制材塗布試験

(1) 実験装置

図 5.4 に示す高温腐食試験装置を用いて実施した。装置は曝露雰囲気を任意の温度に設定できる管状の電気炉（以下、管状炉）と、管状炉に模擬排ガスを連続供給するガス供給系統およびガス処理系統で構成される。

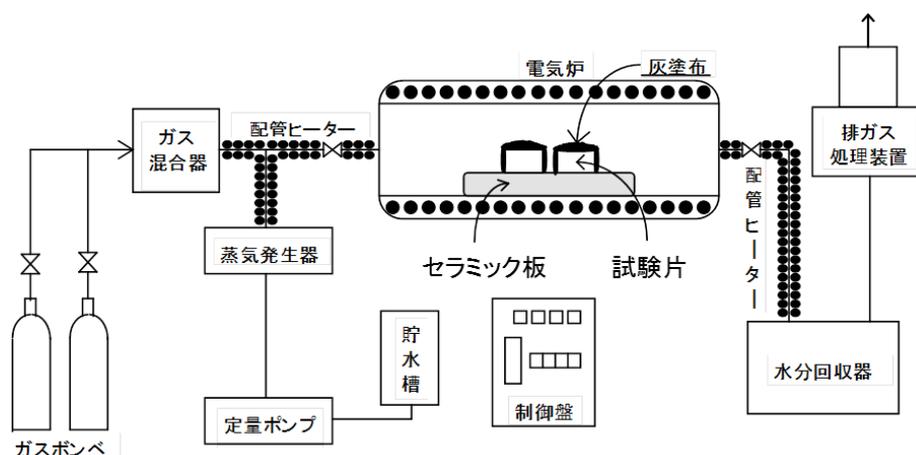


図 5.4 高温腐食試験装置

実験 1~3 は、図 5.4 のセラミック板上に抑制材や灰を塗布した試料を設置した状態で、腐食環境下で曝露させた。

各試験の目的および方法等を表 5.1 に示す。

表 5.1 塗布試験の目的および内容

	目的	抑制材の塗布対象	試料			温度	ガス雰囲気	評価方法
			抑制材のみ	灰のみ	抑制材+灰			
実験1	抑制材の選定	試験片	-	○(灰1)	○	450℃	模擬排ガス	試験片質量減量
実験2	混合割合の影響	試験片	-	○(灰2)	○	450℃	模擬排ガス	試験片質量減量
実験3	抑制材の安定性	試料台	○	-	-	450℃	模擬排ガス	X線回折 化学組成 断面EPMA

供試材を曝露させる温度は今回の試験時間で十分な腐食量が得られるよう、現在国内で主流となっている 4 MPa×400℃ボイラの過熱器管温度よりも高い 450℃とした。また、模擬燃焼排ガス組成ならびに供給ガス流量は「高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発」⁴⁾を参考にした。なお、模擬燃焼排ガス中の水分は、N₂ガスを流した状態で 120℃に加熱した蒸気発生器に定量ポンプにより水を供給して発生した水蒸気を用いた。また、試験中の水分凝縮を防止するため、配管ヒーターは 110℃に設定した。

試験条件を表 5.2 に示す。

表 5.2 塗布試験条件

試験温度		450℃					
模擬排ガス条件		CO ₂ :12%-O ₂ :8%-HCl:1,000 ppmv-SO ₂ :50 ppmv-H ₂ O:5%-N ₂ :Bal.					
試験時間		100 h					
試験片	材質	STB410					
		Fe	C	Si	Mn	P	S
	Bal.	≤0.32	≤0.35	0.3~0.8	≤0.035	≤0.035	
	寸法	10 mm×10 mm×5 mm					
質量	約2.3 g						

(2) 塗布方法

実験 1, 2 は「JIS Z 2292 金属材料の塩塗布高温腐食試験方法」に準拠した塗布試験とし、灰塗布は試験片の側面および裏面（セラミック板との設置面）も含めた各面に施した。抑制材の選定を目的とした実験 1 は、灰 1 のみと、灰 1 とそれぞれ異なる抑制材を混合した 9 種類の試料を塗布灰として試験を行った。混合試料は灰 20 mg/cm² に対して抑制材を 6.6 mg/cm²（25 wt-%相当）を添加し、めのう乳鉢にて混合して調製した。なお、各試料を塗布した試験片の数（n）は、それぞれ n=3~5 の範囲とした。

灰に対する抑制材の混合割合が抑制効果に及ぼす影響を調べる実験 2 では、灰 2 と実験 1 で選定した抑制材を用いて混合割合：0, 1, 5, 25, 50 wt-%の試料を調整（n=3）して試験を行った。

一方、抑制材の安定性を調べる実験 3 は、抑制材は金属製の試験片ではなくセラミック製の試料台に塗布してから管状炉内に設置した。

(3) 試料回収

実験 1, 2 は試験終了後、試験片を設置したセラミック板を管状炉から取出し、試験片を回収した。試験片から灰を取り除いた後、JIS Z 2290（金属材料の高温腐食試験方法通則）に準拠して脱スケール処理を施してから質量を計測した。試験前後の試験片質量の変化から算出した腐食量により腐食抑制材の評価を行った。

実験3では、試験終了後、試料台を取り出し抑制材を回収した。回収した試料はX線回折分析ならびに成分分析に供した。また、塗布した状態の断面方向における元素分布を調べた。

5.2.3 抑制材充填試験

実験 4, 5 では図 5.5 のように管状炉内に石英管（φ35 mm×700 mm）を設置し、目的とするガスを流した。石英管内部には、アルミナ繊維製の断熱材を充填層固定材として 2 か所配置し、この 2 つの固定材で挟むように抑制材を充填できる構造とした。

各試験の目的および方法を表 5.3 に示す。

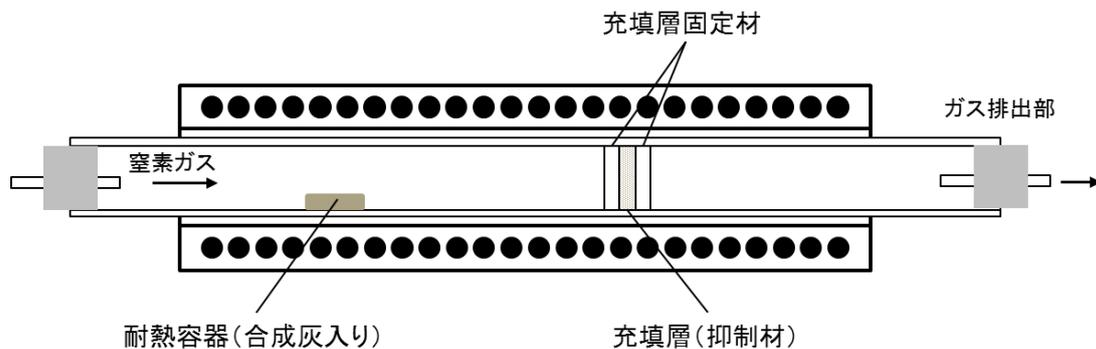


図 5.5 抑制材充填試験装置（石英管部）

表 5.3 充填試験の目的および内容

	目的	抑制材の供試状態	試料			温度	ガス雰囲気	評価方法
			抑制材のみ	灰のみ	抑制材+灰			
実験4	ガス状腐食性成分の捕捉	充填	○	-	-	650 °C	ガス状腐食成分 + 窒素	液体クロマトグラフ ICP 発光分析
実験5	酸性ガスの除去	充填	○	-	-	150~650 °C	模擬排ガス	液体クロマトグラフ

(1) ガス状腐食性成分の捕捉（実験 4）

図 5.5 に示すように充填層の上流側に、試験温度条件で溶融する合成灰 6 g を耐熱容器に入れ、塩化ナトリウムや塩化カリウムといったガス状腐食性成分を発生させた。合成灰の組成は表 5.4 のとおりである。下流側には充填層固定材の間に抑制材約 1.8 g を充填した。充填層近傍の温度は、抑制材を供給する領域（図 5.3 の領域 1）を想定して 650 °C に設定し、窒素を 2.3 L/min の流量で流した。耐熱容器は、近傍の温度が 550 °C なる位置に設置した。充填層近傍の温度を高くしたのは、気化した成分が充填層において凝縮するのを防ぐためである。試

験時間は設定した温度到達後から1時間とした。なお、ブランク試験として抑制材を充填しない条件（充填層固定材のみ）でも同様な試験を行った。

試験終了後、管状炉を開放し約2時間かけて石英管部を冷却した。充填層と一緒に内壁付着物を回収しないよう、充填層より上流側の石英管内壁を拭き取ってから、充填層と充填層固定材を石英管の上流側から取り出した。また、合成灰から発生し、充填層で捕捉されなかったガス状成分は、充填層より下流側で凝縮する。このため管状炉より外側の石英管非加熱領域内壁に凝縮した成分を水洗して回収した。

取出した抑制材と充填層固定材は100 mLの純水に浸し、超音波洗浄機にて5分間洗浄した。洗浄後60分間静置し、孔径 0.45 μmのフィルターでろ過し、分析用試料とした。この試料中に含まれる各イオン濃度を高速液体クロマトグラフならびにICP発光分析により測定した。

表 5.4 合成灰の組成および融点

組成	NaCl:20.3 %-KCl:13.9 %-Na ₂ SO ₄ :35.1 %-K ₂ SO ₄ :20.7 %-ZnCl ₂ :10 %
融点	362 °C

(2) 酸性ガスの除去（実験 5）

この試験では、CO₂:10 %-O₂:8 %-HCl:1,000 ppm-SO₂:50 ppm-H₂O:15 %-N₂:Bal.の模擬排ガスを流量 2.3 L/min で流した。図 5.5 の耐熱容器は石英管から取り出して用いず、充填層固定材の間に抑制材約 1.8 g を充填した。温度条件は実機で抑制材を供給するガス温度領域から集じん器までを想定して 150~650 °Cの間で複数条件設定した。ガス流通時間は設定温度に到達してから1時間とし、試験中に充填層を通過したガスを 0.5 L/min で採取した。採取したガスは1%過酸化水素水の吸収液に吸収させ、液中の塩化物イオンおよび硫黄酸化物濃度を高速液体クロマトグラフにより測定した。得られた結果に基づきガス中の濃度を算出し、塩化水素ならびに二酸化硫黄の入口濃度と抑制材充填層を通過した後の出口濃度の比から除去率を算出し、除去率の温度依存性について調べた。

5.3 分析

(1) 成分分析

1) 蛍光 X 線分析

灰および抑制材の成分分析を蛍光 X 線分光分析装置 ORBIS PC（アメテック（株））を用いて行った。分析元素範囲は Na~U であり、各成分の割合は FP (Fundamental Parameter) 法による理論計算により算出した。

2) 高速イオンクロマトグラフ

試料中の塩化物イオン、硫黄酸化物イオン濃度を分析するため、高速液体クロマトグラフ HIC-20Asupar（（株）島津製作所）を用いた。また、ナトリウムイオンとカリウムイオン濃度の分析では高速液体クロマトグラフ LC-10A（（株）島津製作所）を用いた。

3) ICP 発光分析

試料中の亜鉛イオン濃度を分析するため ICP 発光分析計 SPS-3100(セイコーインスツルメント (株)) を用いて測定した。

(2) 示差熱分析

灰に含まれる溶融塩の融点を調査することを目的として示差熱分析を行った。高温型示差熱走査熱量計 DSC6300 (セイコーインスツルメント (株)) を用いて、N₂ ガス 50 mL/min 供給下において、10 °C/min で室温から 900 °C まで昇温して分析を行った。試料量は約 20 mg とした。

(3) 比表面積および細孔径分析

ゼオライトの比表面積および細孔径を調べるため、TriStar3000(マイクロメリティクス Inc.) を用いて、吸着ガスに N₂ を用いて定容法によるガス吸着法にて測定した。メソポア分布測定範囲は直径 1~100 nm 程度である。

(4) X 線回折

試験後の試料の結晶構造の同定を目的として、全自動多目的 X 線回折装置 PW3050 (スペクトリス (株)) にて行った。

(5) 粒子径計測

抑制材の粒度分布を測定するため、マイクロトラック粒度分析計 MT3000 VSR (日機装 (株)) を用いた。レーザー光回折・散乱式であり測定範囲は 0.021~1408 μm である。使用溶媒はメタノールで測定時間は 30 秒間である。

(6) 電子線マイクロアナライザー (EPMA)

抑制材断面の各元素分布を調べるため、波長分散型 X 線マイクロアナライザー JXA-8100 (日本電子 (株)) を使用した。試料を真空含浸装置内でポリエステル樹脂に包埋し硬化させ、断面をペーパー研磨、ダイヤモンドでバフ研磨を行い鏡面状態に仕上げた後、金コーティングを施して分析に供した。

5.4 試験結果

5.4.1 供試材の性状

灰 1, 2 の化学組成および灰中に含まれる溶融塩に起因する吸熱ピーク温度を表 5.5(a) に示す。また、表 5.5(b) に抑制材の化学組成と各ゼオライトについては吸着能の指標となる比表面積と細孔容積の結果を示す。

灰については灰 1, 灰 2 とも高温腐食試験の温度条件 450 °C よりも低い温度に吸熱ピークが認められたことから、今回の試験にて溶融塩腐食が生じると予想される。また、灰 2 の方がアルカリ金属類の塩化物や硫酸塩と鉛、亜鉛といった重金属類から成る、より低融点の溶融塩を含んでいるため、腐食性は強いと考えられる。これは、採取した施設の違いのほか、灰 1 はボイラ内に堆積した灰を採取したため、飛灰全体の組成に近くカルシウムやケイ素の割合が多いのに対し、灰 2 は模擬過熱器管の付着灰を使用したことで、腐食性の強い粒子径の小さなばいじんの割合が高いことによる影響が大きいと考えられる。

抑制材については、シリカ系のうち S1 は主成分であるケイ素のほかアルミニウムや鉄なども含まれている。また、S2 は二酸化ケイ素であることが分かる。天然ゼオライトについては産地により各成分の割合が異なっていることが分かる。

また、合成ゼオライトと天然ゼオライトを比較すると、総じてナトリウムが少なくカリウムやカルシウムが多い傾向にあることが分かる。以下、灰および抑制材は表 5.5(a), (b)の符号で区別する。

表 5.5(a) 灰の分析結果

		wt-%														吸熱 ピーク [°C]
符号		Si	Na	K	Ca	Fe	Zn	Al	Cr	Ni	Mg	Pb	S	Cl	O	
灰	灰1	4.6	1.2	1.7	16.4	0.2	1.6	0.9	<0.1	-	2.3	<0.1	12.8	4.5	52.7	431, 523
	灰2	1.2	15.1	10.5	4.6	0.3	1.4	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	17.7	2.0	43.7	365, 388

表 5.5(b) 抑制材の分析結果

		wt-%														m ² /g	cm ³ /g	
符号		Si	Na	K	Ca	Fe	Zn	Al	Cr	Ni	Mg	Pb	S	Cl	O	BET 比表面積	細孔容積	
シリカ系	けい砂	S1	44.9	0.1	1.2	0.0	0.1	-	-	-	-	-	-	0.0	53.7	計測未実施		
	合成シリカ	S2	46.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.3			
合成 ゼオライト	A型	A1(K)	18.9	8.0	7.2	0.5	0.5	-	14.2	-	-	1.3	-	0.1	-	46.4	17.7	0.08
		A2(Na)	18.3	11.7	0.3	0.1	0.3	-	16.7	-	<0.1	0.4	-	<0.1	-	49.7	12.2	0.05
		A3(Ca)	18.2	4.9	0.3	6.4	0.2	-	17.5	-	-	0.1	-	0.1	-	50.7	430	0.23
	Y型	Y1(H)	28.9	2.5	-	-	<0.1	-	10.6	-	<0.1	-	-	0.3	-	48.1	646	0.37
		Y2(Ca)	24.7	7.7	<0.1	-	<0.1	-	9.1	-	<0.1	-	-	0.3	-	46.5	788	0.41
天然 ゼオライト	モルデナイト	M1	39.2	1.0	2.2	3.1	2.1	-	7.5	-	-	0.3	-	-	44.3	206	0.19	
		M2	31.7	0.6	2.4	1.5	1.1	<0.1	6.4	-	<0.1	0.3	-	0.1	-	51.6	138	0.18

5.4.2 抑制材塗布試験

(1) 抑制材の選定 (実験 1)

各抑制材による試験片質量減量の初期質量に対する割合を質量減量率として求め、それぞれの最大、平均、最小値について図 5.6 に示す。電気炉内のセラミック板上に設置した試験片数は A1~A3 が 5 個、灰 1 が 4 個、それ以外は 3 個で行った。

図より灰のみの場合に比べて質量減量率が低いことから、抑制材の混合によって腐食が抑制されていることが分かる。シリカ系よりゼオライトのほうが抑制効果は大きく、そのうち天然ゼオライト (M1, M2) の抑制効果が最も高く、灰のみに対して腐食量は 1/3 程度になっている。特に M1 は、ばらつきが小さいことから、最も抑制効果が高い抑制材として選定することにした。

なお、合成ゼオライトのうち、カチオン種が異なる A 型ゼオライト (A1~A3) に着目すると、平均減量率が最も少なかったのはカチオン種がカルシウムであり、最も抑制効果が高い天然ゼオライト M1 もカルシウムの割合が多いことから、カチオン種の影響が示唆される。

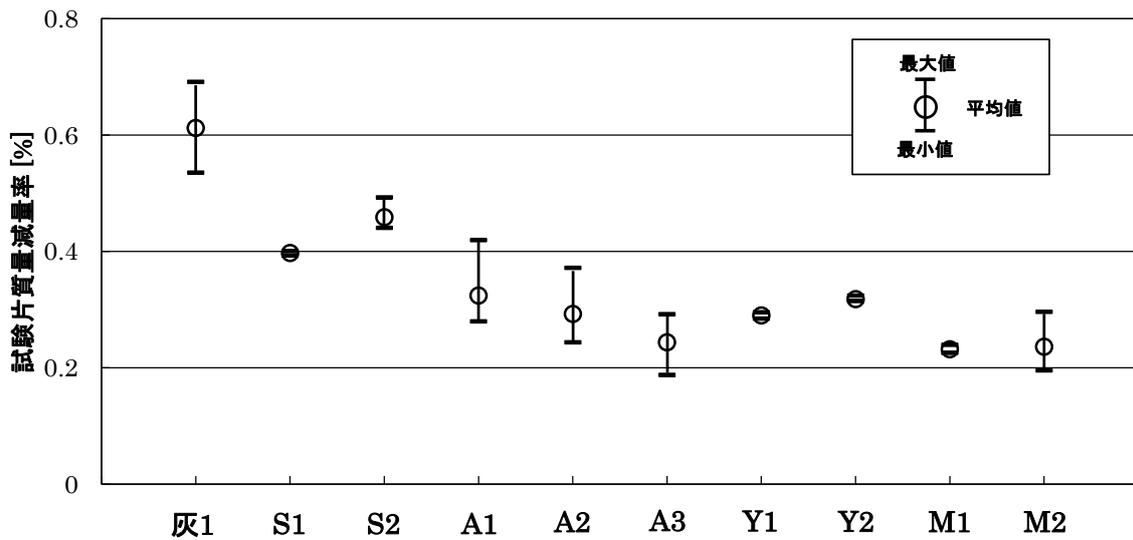


図 5.6 抑制材種類による腐食抑制効果

今回の試験では、灰と抑制材の混合状態に及ぼす粒子径の影響も考えられることから、抑制材の平均粒子径と試験片質量減量の関係について調べた。

図 5.7 は合成ゼオライト A3 と天然ゼオライト (M1, M2), シリカ系 S2 の体積平均粒子径と減量割合の関係を示したものである。減量割合は灰のみの場合の試験片質量減量を基準とした、それぞれの試験片質量減量の割合である。灰 1 の平均粒子径は計測していないが、ストーカ炉の飛灰の平均粒子径は数 10 μm 程度である⁵⁾。そのため、粒子径の小さなシリカ系 S2 が他の試料に比べて粒子同士が密に接していると推察されるが、減量割合は最も大きく、粒子径の違いによる混合状態が抑制効果に及ぼす影響は小さいと考えられる。

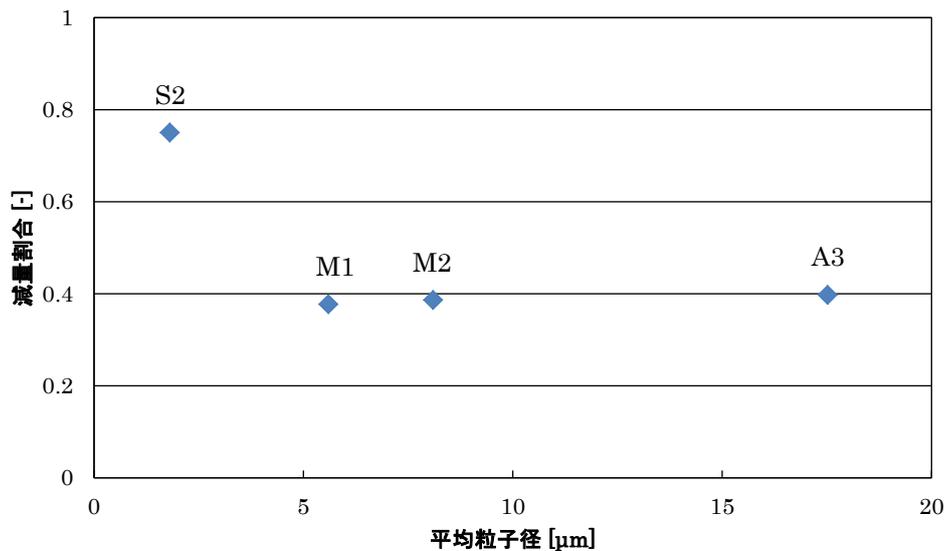


図 5.7 抑制材の平均粒子径と減量割合の関係

(2) 混合割合の影響 (実験 2)

図 5.8 は天然ゼオライト M1 の灰 2 に対する混合割合と試験片質量減量率の関係を示したものである。試験片数は各条件とも 3 個で行った。

混合割合 0 wt-% が灰 2 のみの場合であり、この質量減率は図 5.6 における灰 1 の腐食量より 10 倍以上大きい。表 5.5(a) に示すように含有する溶融塩の違いによるものと考えられる。

実験 1 は混合割合 25 wt-% で実施したが、図 5.8 より混合割合 5 wt-% までは質量減量率に差はほとんど認められず、25 wt-% になると約 1/4 まで低減し、50 wt-% では更に 1/20 程度まで低下している。したがって、今回用いた灰 2 においては、5~25 wt-% の間に効果を発現する濃度があることが示唆される。

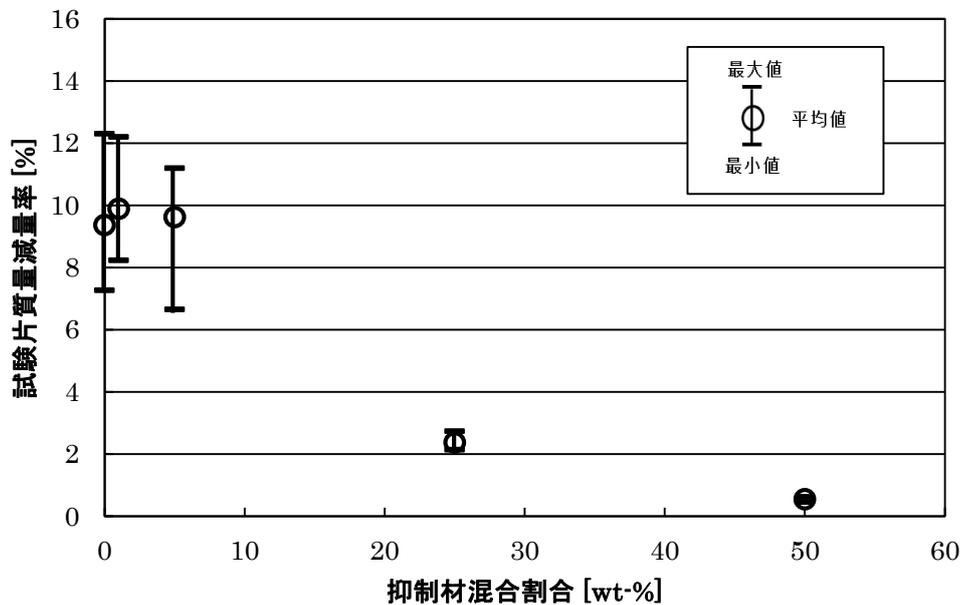


図 5.8 ゼオライト濃度と質量減少の関係 (灰 2, 抑制材 M1)

(3) 抑制材の安定性 (実験 3)

1) X 線回折

試験後の試料の X 線回折分析を行った結果、天然ゼオライトの結晶構造であるモルデナイトのみが検出された。このことから試験条件である 450 °C の模擬排ガス存在下で 100 時間曝露されてもゼオライトの構造が維持されていることが分かる。

2) 成分分析

表 5.6 は試験前後における天然ゼオライトの蛍光 X 線分析結果である。表より主な構成元素であるケイ素やアルミニウムとカチオン種であるカルシウムがやや減少していることがわかる。この理由として、天然ゼオライト中の成分の一部が模擬ガス成分と反応して揮発性の化合物を生成したことが考えられる。また、試験前のゼオライトには含まれていない酸性ガス成分である塩素や硫黄が、試験後には検出され、模擬排ガス中の酸性ガスである二酸化硫黄や塩化水素を捕捉していることが示唆される。

表 5.6 試験前後におけるゼオライトの化学組成

								wt-%
元素	O	Si	Al	Ca	K	Na	S	Cl
試験前	44.3	39.2	7.5	3.1	2.2	1.0	N.D.	N.D.
試験後	50.8	32.0	6.1	2.2	1.9	1.2	1.5	0.3
元素	Fe	Mg	Ti	Zn	Mn	Ni	P	Cu
試験前	2.1	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
試験後	1.5	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

3) 断面 EPMA

天然ゼオライトの断面 EPMA 分析の結果を図 5.9 に示す。CP (Compositional image) は組成像であり、図中の灰色に見える部分がゼオライト層になる。各成分のカラーマッピングは濃度分布を示しており、赤色が高く青色が低い、各成分で色尺が異なるため成分間での比較はできない。カリウムやナトリウムが広く分布しているのは、ゼオライト構成元素の影響である。ここでも元々含まれていない塩素や硫黄が分布していることが分かり、硫黄は層全体に分布しているのに対して塩素は表層側のほうが多い傾向にある。

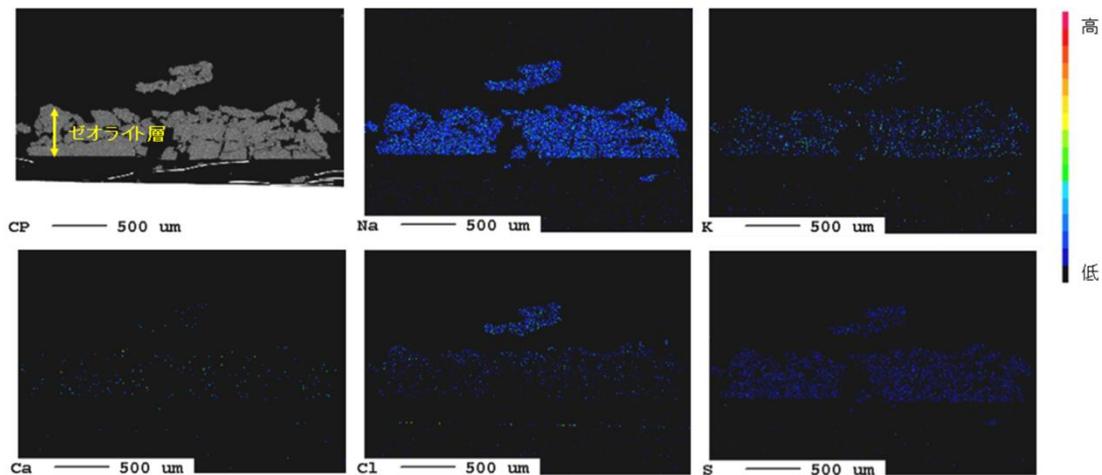


図 5.9 試験後のゼオライト塗布層の EPMA 結果

5.4.3 抑制材充填試験

(1) ガス状腐食性成分の捕捉 (実験 4)

実験 4 の結果を表 5.7 に示す。合計が合成灰から発生したガス状腐食性成分であるが、ゼオライト充填あり、なしの条件で各成分の気化量が異なっている。この原因は不明なので、合計に対する充填層固定材、あるいはゼオライト+充填層固定材の割合に注目すると、ゼオライト充填ではナトリウム、カリウム、塩素のほとんどが捕捉されていることが分かる。ただし、ゼオライトなしの場合、充填層固定材中にもナトリウムやカリウムが捕捉されている。また、硫黄については気化した 20 %程度が捕捉されているのに対して、亜鉛はほとんど捕捉されてい

ない。

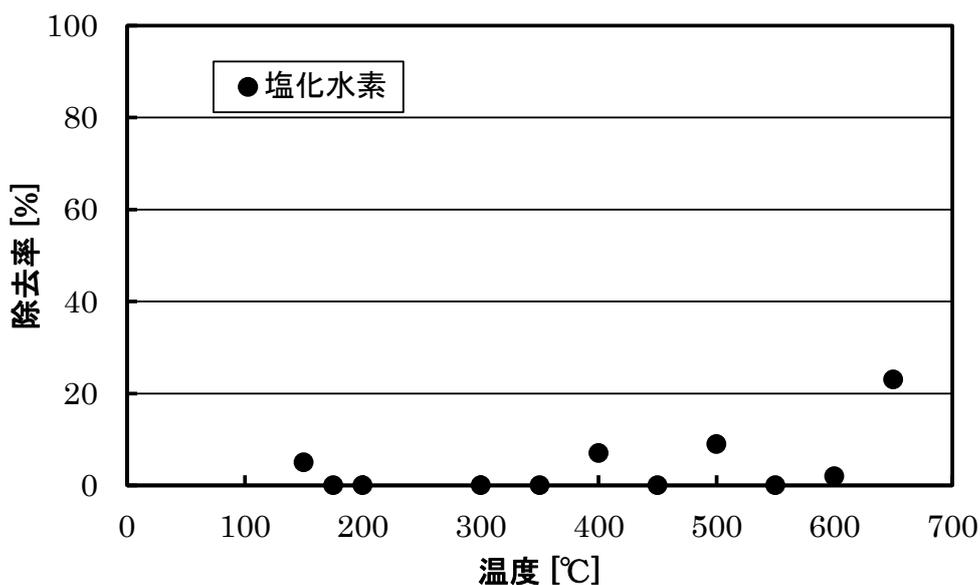
各成分のモルバランスからゼオライトに捕捉された化合物は塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウムと推定される。また、管内壁に凝縮した成分は硫酸亜鉛が多いと考えられる。ただし、合成灰中から揮発した塩化亜鉛がガス中の二酸化硫黄と反応して硫酸塩化した後、ゼオライトを通過したのか、ゼオライトを通過した後に硫酸塩化したのかは不明である。

表 5.7 凝縮成分の分析結果

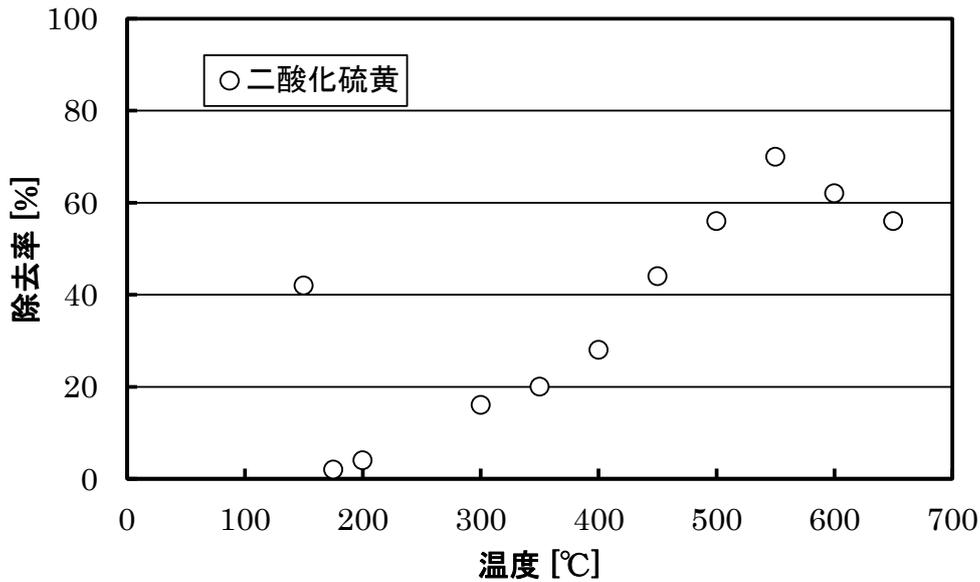
成分 単位		試験条件					
		ゼオライト充填:なし			ゼオライト充填:あり		
計測部位		充填層固定材	管内壁	合計	ゼオライト+ 充填層固定材	管内壁	合計
Na	μg	170	280	450	3,000	310	3,310
K	μg	89	72	161	650	230	880
Cl	μg	61	18,000	18,061	1,500	160	1,660
SO ₄	μg	370	3,900	4,270	5,200	20,000	25,200
Zn	μg	20	24,000	24,020	49	17,000	17,049

(2) 酸性ガスの除去 (実験 5)

ガス温度と酸性ガス除去率の関係を図 5.10(a), (b)に示す。なお、除去率は入口濃度に対する充填層前後における濃度差の割合として定義した。図 5.10(a)より 150~650 °Cの範囲において塩化水素の除去率は低いが、ガス温度が高いほど除去率が上がる傾向がみられる。一方、図 5.10(b)から分かるように二酸化硫黄の除去率は、ガス温度が上昇するにしたがって高くなり、550 °Cで最大となっている。なお、150 °Cにおいて除去率が高いが、この理由は、入口側の二酸化硫黄の一部が水蒸気および酸素と反応して硫酸水和物として凝縮したためと考えられる。



(a)塩化水素



(b)二酸化硫黄

図 5.10 ガス温度と酸性ガス除去率の関係

5.5 考察

5.5.1 抑制効果と吸着能

実験 4 と実験 5 の結果、天然ゼオライトがガス状の塩化ナトリウム、塩化カリウムといった成分や酸性ガスを捕捉することが分かった。こうしたガス成分との反応は図 5.2(b)のように、抑制材が灰とともに管に付着した後も継続し、腐食の抑制に寄与する可能性がある。

図 5.11 は下村ら⁶⁾が天然ゼオライトと灰を 2 層に塗布し、塗布試験した際の断面 EPMA 分析結果である（文献では CP, K, Cl, S を掲載）。それぞれ上層がゼオライト層、下層が灰層である。赤色は濃度が高く青色は低いことを表している。ゼオライトと灰の境界において、カリウムや塩素、硫黄のほか、低融点の熔融塩の形成を促す鉛や亜鉛といった重金属類の濃度増加がみられる。これは、界面近傍の灰中で生成した熔融塩の一部が揮発して、拡散していく中でゼオライトに捕捉されることが推定される。このように、ゼオライトがこうした成分を捕捉することで、付着灰中での熔融塩形成を阻害し、腐食性を緩和していると推察される。なお、これらの成分がどのような化合物形態で移行したかは、現段階では明らかにできていない。

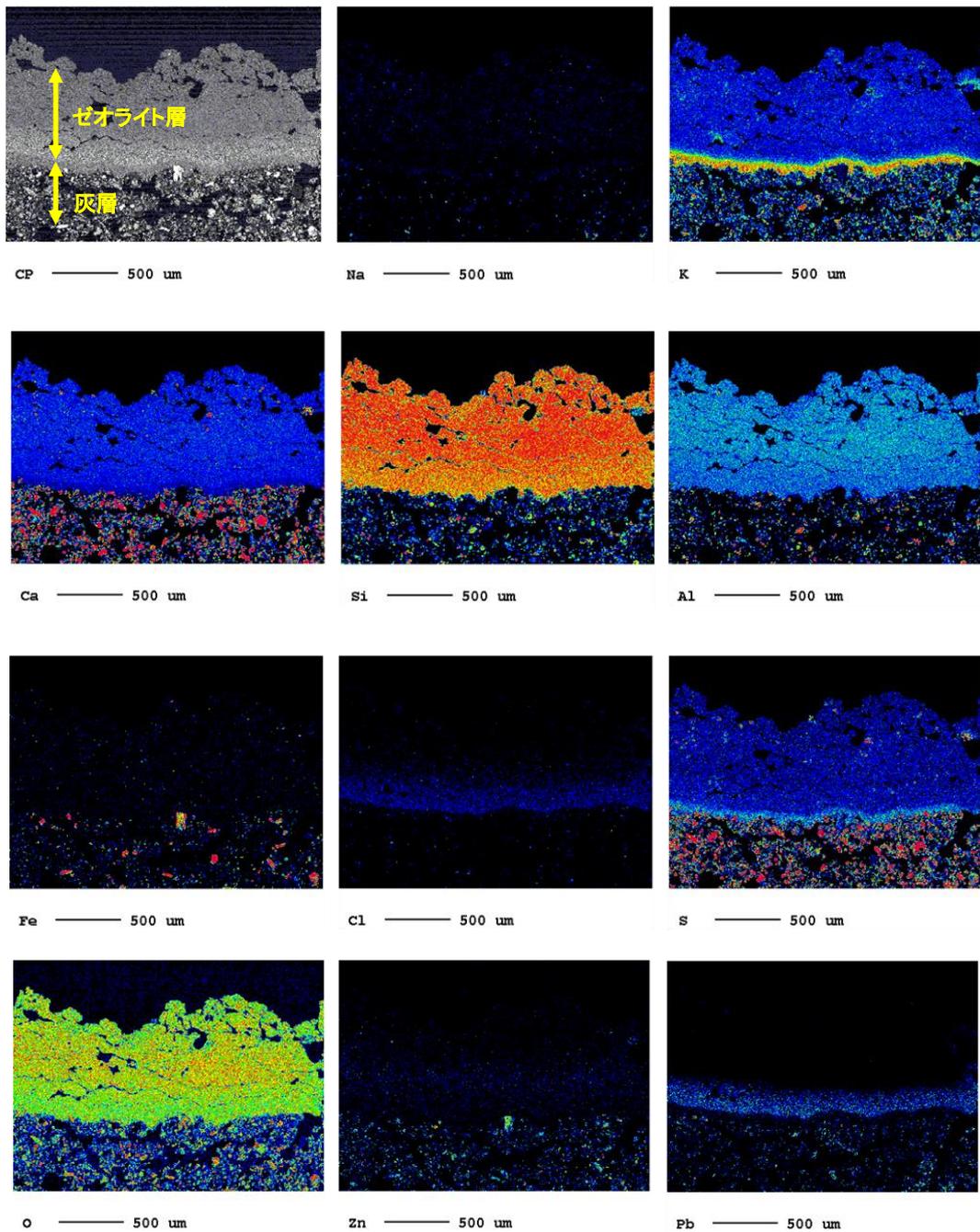
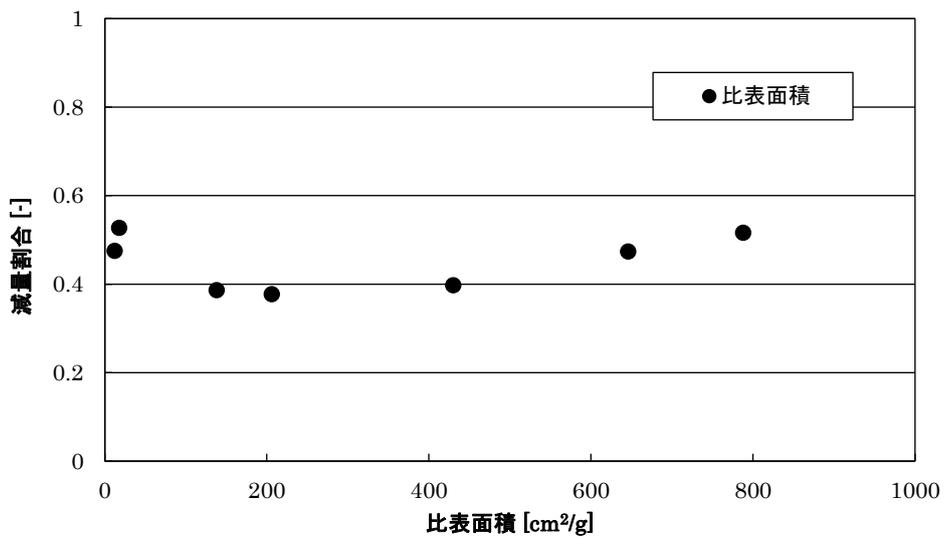
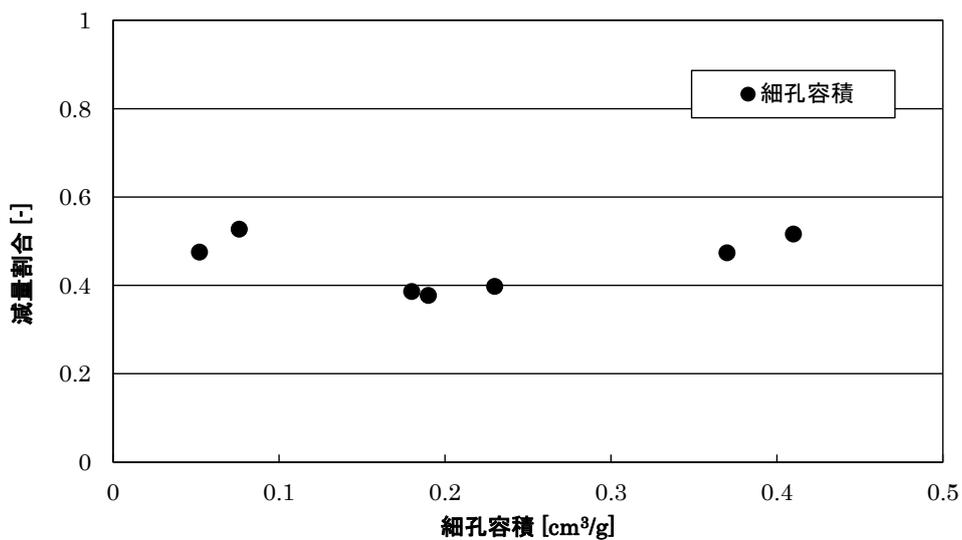


図 5.11 天然ゼオライトと灰 2 層の EPMA 結果 (一部引用 6)

こうしたガス成分や灰中の成分の捕捉は、吸着によることが考えられる。そこで、吸着能の指標となる比表面積と細孔容積について、腐食抑制効果との関係を調べた。各ゼオライトの比表面積、細孔容積に対して、実験 1 における灰 1 のみ時の減量を基準とした各抑制材混合時の減量割合との関係をそれぞれ図 5.12(a), (b)に示す。図より、いずれにも明確な相関は認められず、腐食抑制効果と吸着能との関係は明らかではない。ただし、今回実施した N_2 -BET 法で用いる N_2 分子 (分子直径: 3.78 \AA) が供試ゼオライトの細孔径よりも大きい可能性があるため、吸着能との関係を適正に評価できていない可能性もある。



(a) 比表面積



(b) 細孔容積

図 5.12 各ゼオライトの比表面積ならびに細孔容積と減量割合との関係

5.5.2 酸性ガス除去性能

実験 5 の結果から、塩化水素や二酸化硫黄除去性能が、特に 200 °C 以上の領域で大きく異なることが分かった。この原因として、Si/Al 比が低いゼオライトは、極性分子を吸着しやすいという性質³⁾が考えられる。表 5.8 に塩化水素、二酸化硫黄、水の双極子モーメントの大きさを示す。双極子モーメントが大きく極性が強い順に、ゼオライトに吸着されやすい。なお今回、データは示していないが、供試ゼオライトは 200 °C 付近で吸着水の脱離反応を生じることが分かっている。

このことから、ゼオライトによる二酸化硫黄の除去は吸着反応であり、200℃以上の領域において、水が脱離したサイトに塩化水素よりも極性の高い二酸化硫黄を吸着していると推察される。

表 5.8 各分子の双極モーメント⁷⁾

分子名	双極子モーメント[D]
塩化水素	1.12
二酸化硫黄	1.59
水	1.94

実機での使用を想定すると、高温域でゼオライトに吸着された二酸化硫黄が、集じん器までの過程で脱離する可能性がある。そこで実験 5 と同じようにガス温度 650℃（高温域）で吸着させた後、約 1 時間かけて 200℃（低温域）まで降温し、H₂O:15%・N₂:Bal.のガス条件で 1 時間、ガスを流通させて行った。高温域、低温域それぞれでガス分析を行い算出した吸着量、脱離量を表 5.9 に示す。

表 5.9 からわかるように、650℃で吸着された二酸化硫黄は、200℃に低下させても脱離せず、供給した抑制材は二酸化硫黄成分の除去用にも適用できる可能性を示している。

表 5.9 ゼオライトの二酸化硫黄吸着量と脱離量

	高温域 (吸着)	低温域 (脱離)	脱離割合
温度	650℃	200℃	-
吸着量/脱離量	15.1 mg	0.05 mg	0.32 %

なお、ばいじんが飛散中に硫酸塩化することで、高温腐食を抑制する効果も示されている⁸⁾。過熱器管よりもガス流れ上流側で二酸化硫黄を除去することは、ばいじんの硫酸塩化を抑えて高温腐食を抑制する効果を阻害する可能性も考えられることから、腐食に及ぼす影響を総合的な観点で検討することが重要となる。

5.6 結言

ボイラ過熱器管の腐食抑制のため、管付着灰中に抑制材を共存させる腐食抑制技術について、実験室での試験を行い以下の知見を得た。

- ①天然ゼオライトの抑制効果が最も高く、ゼオライトのカチオン種が抑制効果に影響を及ぼしていることが示唆される。
- ②灰に対して 5～25 wt-%の間に抑制効果を発現させる天然ゼオライトの混合割合がある。
- ③天然ゼオライトは、ガス状の塩化ナトリウム、塩化カリウムや酸性ガスといった腐食に関与する成分を捕捉する。
- ④天然ゼオライトは酸性ガスのうち特に二酸化硫黄の除去に有効であり、除去能力はガス温度

が上昇するにしたがって高くなり 550 °Cで最大となる。

- ⑤天然ゼオライトが腐食を抑制する機構として、付着灰中でカリウムや塩素、硫黄のほか鉛や亜鉛といった重金属類を捕捉することにより熔融塩の形成を阻害し、腐食性を緩和していることが考えられる。

添加剤を利用する腐食対策技術は、廃棄物発電のさらなる導入促進や高効率な発電を実現する有効な技術の一つとなるもので、維持補修費の低減や発電の高効率化によって売電収入が増えるなどのメリットも見込まれる。しかし、薬剤購入費や灰処理に係る費用が増加するため、本研究では抑制材の腐食抑制効果以外の機能にも着目した。上記④の二酸化硫黄の除去機能は、消石灰使用量の低減に寄与できる可能性があるものの、国内の都市ごみ焼却炉ボイラにおいては、一般的に亜硫酸ガスに比べて塩化水素ガス濃度が1桁ほど高いため⁹⁾、消石灰量を削減する点からみれば塩化水素の除去機能のほうがニーズは強い。Si/Al比が高いゼオライトほど極性分子に対する相互作用が弱くなり、塩化水素を吸着しやすくなることが考えられるため、ゼオライトをベースとした高機能性抑制材として、Si/Al比が一つの重要な指標となりうる。このように、腐食抑制と酸性ガス除去機能を併せもつ多機能な抑制材の開発が将来の課題と考えられる。また、運転期間中は腐食環境が時々刻々と変化している¹⁰⁾ことから、例えばごみ中に含まれる腐食性成分が多くなったときに供給するなど、腐食抑制が必要となるタイミングで供給する技術も重要である。

なお、天然ゼオライトによる腐食抑制機構については、本研究（実験1）の成果を受けて、下村ら⁶⁾が、電気化学インピーダンス測定や酸化皮膜のX線回折等を行った結果を報告している。

参考文献

- 1) 特許第 6046886 号
- 2) 特許第 6078149 号
- 3) 小野嘉夫, 八嶋建明: ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2000)
- 4) (一財) 金属系材料研究開発センター (JRCM): 高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発, 総合成果報告書 (平成 3~11 年度), p.15 (1999)
- 5) 平岡正勝, 酒井伸一: ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望, 廃棄物学会誌, Vol.5, No.1, pp.3-17 (1994)
- 6) 下村育生, 亀井裕次, 森田拓之, 竹田航哉, 吉葉正行: 天然ゼオライト粉末を用いた高効率廃棄物発電ボイラ過熱器管の高温腐食抑制技術, 材料と環境, Vol.65, No.6, pp.269-273 (2016)
- 7) 日本化学会編, 化学便覧改定 2 版, 丸善出版 (1977)
- 8) Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H., Benker, B., Zimmermann, R. and Warnecke, R. : Investigation of the Mechanisms of Heat Exchanger Corrosion in a Municipal Waste Incineration Plant by Analysis of the Raw Gas and Variation of Operating Parameters, Heat Transfer Engineering, Vol.30, Nos.10-11, pp.822-831 (2009)
- 9) 谷川昇, 浦野紘平: 都市ごみ焼却施設における排ガス処理技術の適用による塩化水素と二酸化硫黄の排出削減量, 廃棄物学会論文誌, Vol.8, No.6, pp.261-269 (1997)
- 10) 竹田航哉, 亀井裕次, 松藤敏彦: 廃棄物発電ボイラにおける腐食モニタリングと燃焼場の影響, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.28, pp.26-38 (2017)

第 6 章 天然ゼオライトを用いたごみ焼却炉ボイラ過熱器管の腐食抑制技術の開発

6.1 緒言

考案した廃棄物発電ボイラ過熱器管の腐食抑制技術に用いる抑制材として、表 6.1 に示す組成の天然ゼオライト（以下、抑制材）が効果的に機能を発揮することが第 5 章でわかった。この技術は、適当な抑制材供給口を設置することで導入可能であることから、施設の新設時に限らずに既設炉にも適用できる。そのため、例えば基幹的改良事業で延命したい期間に対して既存過熱器管の寿命が不足する場合、従来であれば過熱器管を更新する必要があるが、抑制材供給により既存の過熱器管の寿命を延ばすことが可能となるため、ライフサイクルコストの低減が期待できる。このように、更新事業や基幹的設備改良事業で高効率エネルギー回収という観点で非常に有効な対策となり得る技術である。

本章では、ストーカ式焼却炉ボイラにて行った約 5.5 ヶ月間の実証試験結果について報告する。今回の試験により、抑制材の供給が炉の操業に影響がないことを確認したとともに、抑制材を供給する炉としない炉それぞれの試験前後における 3 次過熱器管の肉厚変化から腐食抑制効果を確認した。また、得られた結果に基づいて実施した事業性評価により、この技術を適用することでボイラ過熱器管にかかる補修費の低減ができる可能性を示した。

表 6.1 抑制材として用いる天然ゼオライトの組成

成分	wt-%
SiO ₂	76.3
Al ₂ O ₃	12.9
Na ₂ O	1.3
Fe ₂ O ₃	2.8
MgO	0.4
K ₂ O	2.4
CaO	4.0

6.2 試験方法

都市ごみを対象としている全連続式のストーカ式ごみ焼却炉（処理規模：120 t/日×2 炉，灰溶融炉付）にて、1 条件あたり約 2 週間のプローブ試験と 5.5 ヶ月間程度の実証試験を行った。施設のフローを図 6.1 に示す。

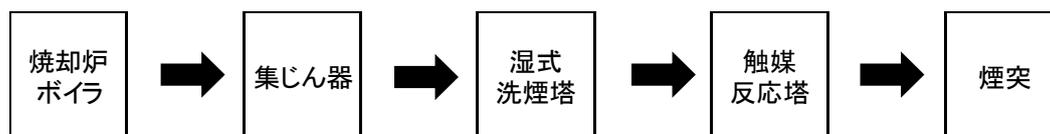


図 6.1 試験を実施した施設のフロー

プローブ試験，実証試験いずれも，抑制材は貯留ホッパ，定量供給装置，搬送用空気ブロワから構成される供給装置を用いて，第2煙道の計測座から抑制材を煙道内に供給した。プローブ試験で使用した3次過熱器管群出口の計測座の位置と併せて図6.2に示す。

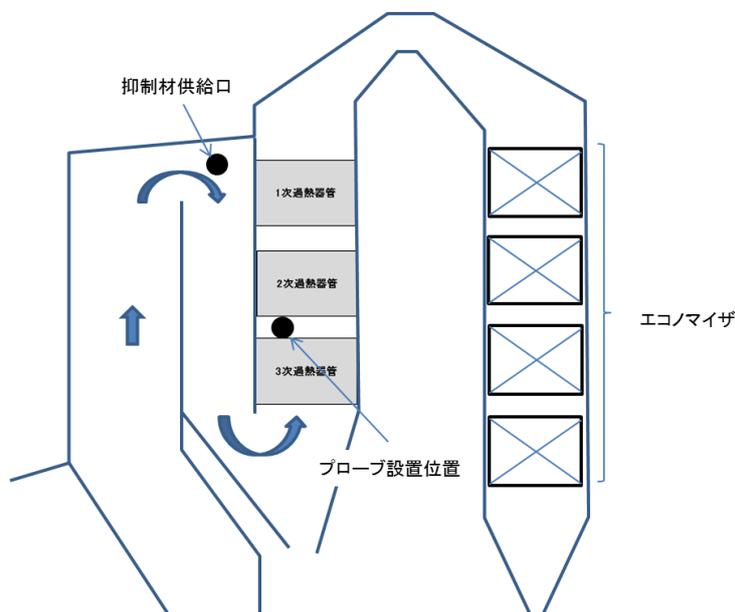


図 6.2 試験に使用した計測座

6.2.1 プローブ試験

抑制材の供給量は，腐食性の強いばいじんの濃度を基準として「低い」，「同程度」，「高い」となるよう設定することにした。プローブ試験に先立ち，3次過熱器管出口の計測座にてカスケードインパクトによるばいじん濃度計測を行ったところ，腐食性の強い6 μm程度よりも小さなばいじんの濃度が0.5 g/m³N程度であった。そこで，抑制材供給量は排ガス中の抑制材濃度が0，0.2，0.5，0.85 g/m³Nとなるように設定した。また，抑制材の供給開始時刻は蒸気式ストロー終了後とした。これは，管に付着した灰をストローによって払い落としてから抑制材を供給することで，管表面に近い付着灰中に抑制材が共存するため，供給量を極力減らしつつも効果的に機能すると考えられたからである。なお，本施設では，夜間に第2煙道からエコノマイザへと数時間かけて順次ストローが行われるため，供給は朝から夕方にかけての8時間とした。

また試験中，集じん器であるバグフィルタ（以下，BF）の差圧ならびに伝熱性能の目安となる3次過熱器管群入口（過熱器入口）とエコノマイザ入口（過熱器出口）のガス温度の推移を監視するとともに，BF灰の性状として組成および示差熱分析を行った。

腐食減肉量の調査では，試験片を複数備えた短管（挿入長さ1,150 mm，外径42.7 mm，SUS310J1）と，試験片表面温度を所定の温度に制御するための空気を供給するブロワならびに各データを記録するためのPCで構成される試験装置を用いて，短管を3次過熱器管群出口にある計測座から設置し，試験片を曝露させ腐食減肉量を測定した。短管の構造ならびに試験方法は著者ら⁹⁾が別途行った方法に準拠し，試験時間は各条件において約2週間とした。試験

片はステンレス鋼 (SUS310J1) と炭素鋼 (STB410) の 2 種類を用いて、短管の先端部 (TP1) から根本部 (TP9) まで 125 mm 間隔で全 9 個を表 6.2 に示すように設置した。なお、先端側の TP1 と TP2 は断面分析用に、TP3~TP9 を減肉量計測用に供した。

表 6.2 試験片の材質と用途

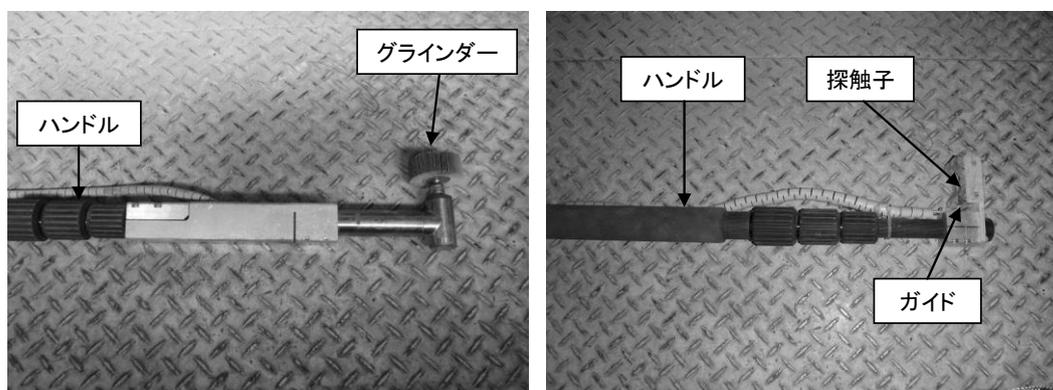
試験片No.	材質	用途
TP1(温度制御対象)	STB410	断面分析用
TP2	SUS310J1	
TP3, 5, 8	SUS310J1	減肉量計測
TP4, 6, 7, 9	STB410	

プローブの設置位置のガス温度は、これまでの運転から 500~550 °C程度と予想された。腐食量が多い方が抑制効果の評価はより明確になると考えられたことから、著者ら¹⁾が報告したステンレス鋼の減肉特性に基づき、先端部の試験片 TP1 の温度をこのガス温度域で減肉速度が大きくなる 400 °Cとした。なお、温度制御する TP1 以外の試験片温度は、温度制御用の空気量によりある程度変動する。

6.2.2 実証試験

抑制効果は、3次過熱器管 (材質: SUS310J1) の肉厚変化にて評価した。施設は 2 炉構成であることから、片側の炉 (2 号炉) には抑制材を供給し、もう片側の炉 (1 号炉) には供給しないこととし、試験前と試験後の炉停止期間中に予め決めた位置の肉厚を計測した。抑制材は、プローブ試験と同様に蒸気式スートブロー終了後から 8 時間供給した。

肉厚計測は菅田ら²⁾が開発した図 6.3(a), (b)に示す治具を用いた。本治具は灰除去と肉厚計測の 2 種類からなる。灰除去用治具は先端に空圧駆動式のグラインダーが取り付けられており、この治具を過熱器管群内部に挿入し、管に付着した灰を除去する。肉厚計測用治具は先端に、超音波厚み計の探触子が埋め込まれたガイドを取り付けてある。



(a)灰除去用治具

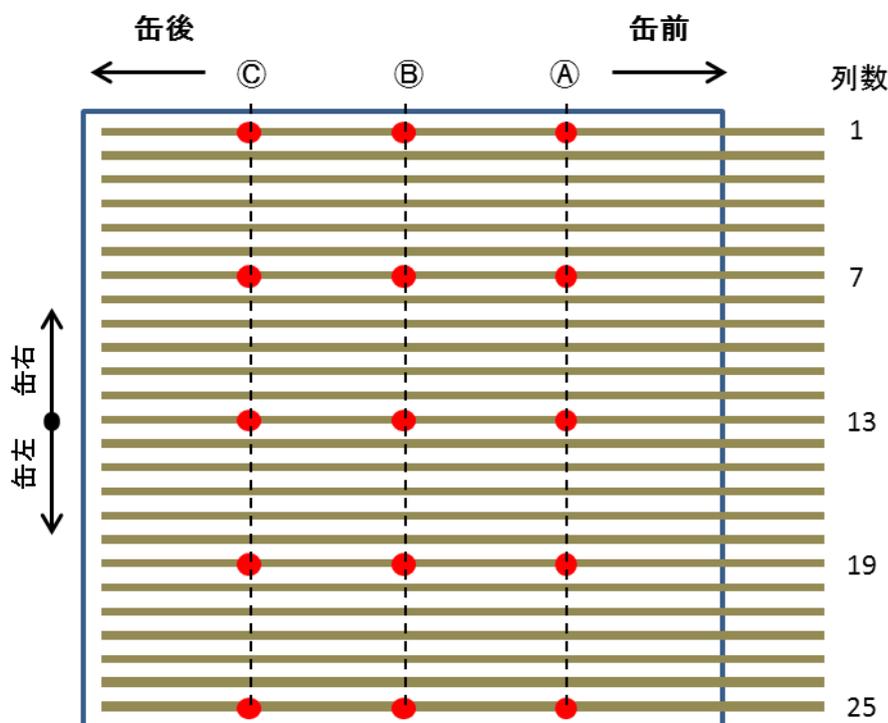
(b)計測用治具

図 6.3 肉厚測定治具

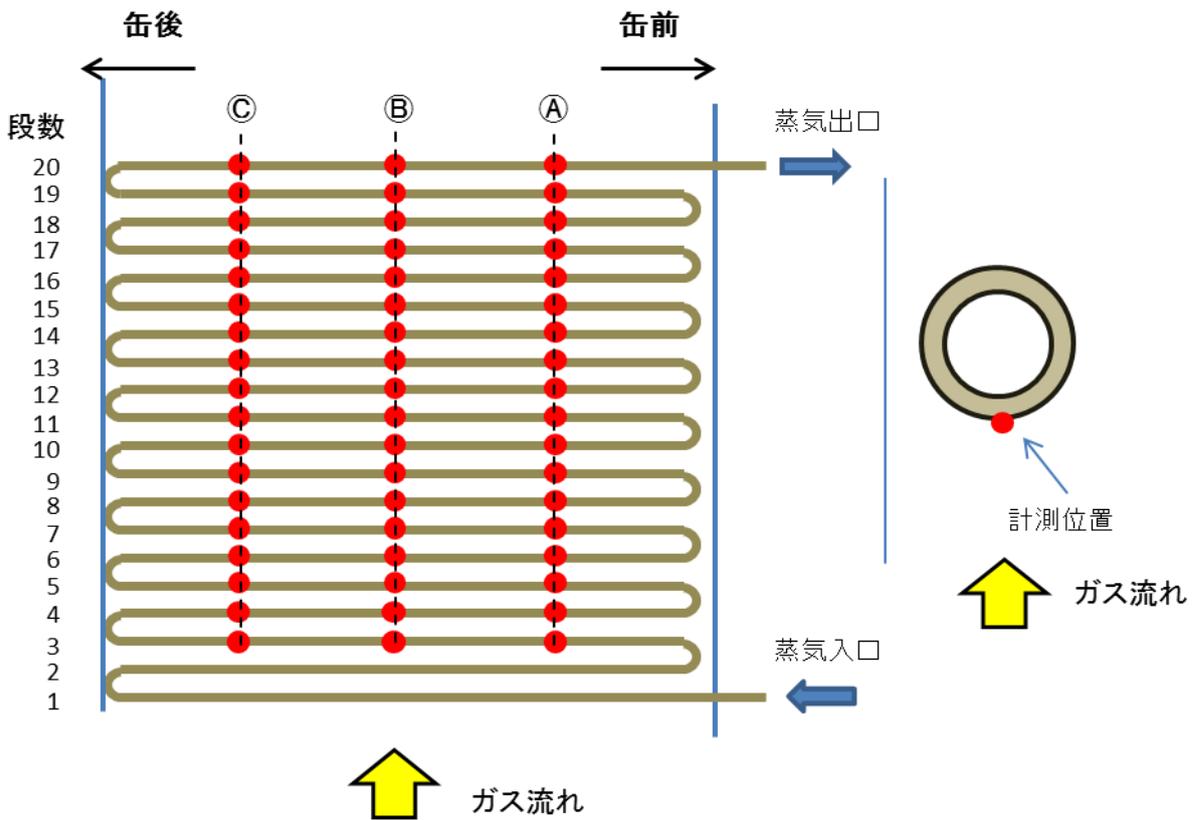
肉厚計測時の操作としてはまず、3次過熱器管群の上から灰除去用具の柄を伸ばしながら、グラインダー部を管と管の間を通して下げて、計測する箇所の灰を除去する。灰の除去が完了した後、肉厚計測用具の探触子部を同じように挿入し計測を行う。計測時は、ガイドをボイラ管に当て、探触子を出して計測面に接触させる。ガイド内にはカプラント（接触媒質）供給機構が組み込まれており、手元の操作で探触子に供給できるようになっている。計測の際に用いる超音波厚み計は、探触子から発信した超音波が、対象物の反対面で反射し戻ってくる伝播時間を基に算出するもので、探触子が受信した超音波信号の波形を表示できるため、波形形状により探触子が正しく管表面に接触しているか判断できる。なお、探触子は空圧で上下するようになっており、挿入作業時などはガイド内に納めて不必要な接触および破損を避けている。

肉厚計測箇所は図 6.4(a), (b)に示すように缶（ボイラ）左右方向で 5 列の伝熱管を選定し、それぞれの列について缶前後方向に 3 箇所、3 段目から 20 段目までのガス流れ上流側にあたる地（真下）方向とした（全 270 点）。なお、3 段目からとしたのは、1～2 段目には管を保護する目的でプロテクタが施工されているためである。本施設では、蒸気は 3 次過熱器 1 段目から入り、ガスと熱交換しながら過熱された後、20 段目から蒸気タービンへ送られている。そのため、管群の上段側ほど過熱器管の表面温度は高くなり、腐食減肉量に影響する環境（腐食環境）が異なる。

試験前後の停止期間中に 1 炉あたり 2 日間かけて計測を行い、その結果から各計測点の肉厚差を減肉量として算出し、1 号炉と 2 号炉の減肉量を比較して抑制効果の評価を行った。



(a)平面方向



(b)断面方向

図 6.4 3次過熱器管群における肉厚計測位置

6.2.3 分析

(1) 蛍光 X 線分析

BF 灰の成分分析を蛍光 X 線分光分析装置 ORBIS PC (アメテック (株)) を用いて行った。分析元素範囲は Na~U であり、各成分の割合は FP (Fundamental Parameter) 法による理論計算により算出した。

(2) 示差熱分析

BF 灰に含まれる成分の融点を調査することを目的として示差熱分析を行った。高温型示差熱走査熱量計 DSC6300 (セイコーインスツルメント (株)) を用いて、N₂ ガス 50 mL/min 供給下において、10 °C/min で室温から 900 °C まで昇温して分析を行った。試料量は約 20 mg とした。

(3) 電子線マイクロアナライザー (EPMA)

プローブ試験後の試験片断面の各元素分布を調べるため、波長分散型 X 線マイクロアナライザー JXA-8100 (日本電子 (株)) を使用した。試料を真空含浸装置内でポリエステル樹脂に包埋し硬化させ、断面をペーパー研磨、ダイヤモンドでバフ研磨を行い鏡面状態に仕上げた後、金コーティングを施して分析に供した。

6.3 試験結果

6.3.1 プローブ試験

(1) 抑制材供給の影響

抑制材供給により、煙道内のばいじん濃度はその分だけ増えることになる。そのため、BFフィルタの差圧上昇が速くなり、供給期間中の平均差圧が高くなることや、ボイラ管への灰付着量が増えることで収熱性能が低下し、ボイラ入口と出口のガス温度差が小さくなることが考えられた。そこで、各条件におけるBF平均差圧、各部ガス温度ならびに温度差について、抑制材を供給しない条件（通常運転時）と比較したところ、抑制材供給量との関係性は認められなかった。また、BF灰の性状については、抑制材の主成分であるSiO₂は供給量が増えるにつれ増加する傾向は確認されたものの、示差熱分析の結果、灰の融点（吸熱ピーク）に変化はなかった。結果を表6.3に示す。

以上のことから、今回の抑制材供給範囲において操業に及ぼす影響はないと判断した。

表 6.3 抑制材供給量とBF平均差圧、各部ガス温度、BF灰融点

	抑制材濃度 [g/m ³ N]	BF平均 差圧 [kPa]	各部ガス温度[°C]			BF灰 融点 [°C]
			3次過熱器 入口	エコノマイザ 入口	温度差	
1	0	1.27	633.9	322.5	311.4	614.2
2	0.2	1.38	647.4	330.3	316.9	615.4
3	0.5	1.24	641.1	334.5	306.6	614.5
4	0.85	1.29	657.4	336.7	320.7	616.4

(2) 試験片減肉量

各条件時におけるプローブ設置位置のガス温度と、400°Cに設定したTP1ならびに最も根元部のTP9の平均試験片温度（1分間隔で収集）を図6.5に示す。図よりいずれの温度も同程度であることが分かる。また図示していないが、試験片温度が成り行きとなるTP2~TP8についても各条件でほぼ同じ温度であった。

なお、TP9の温度は、壁面からの冷ふく射の影響により300°C程度と低く腐食減肉はほぼなかったことから評価対象より除くことにした。

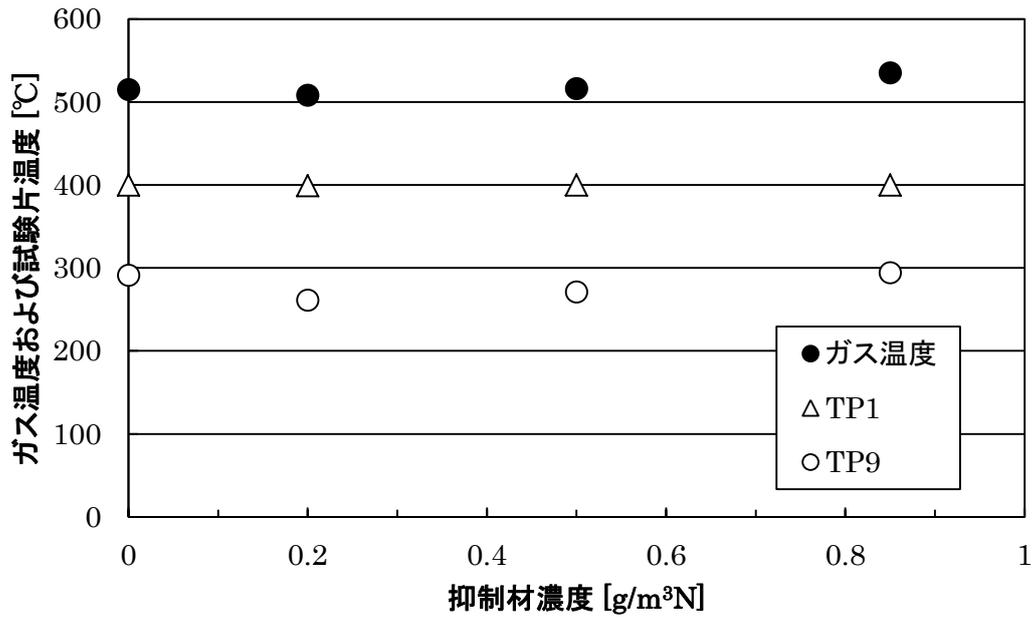
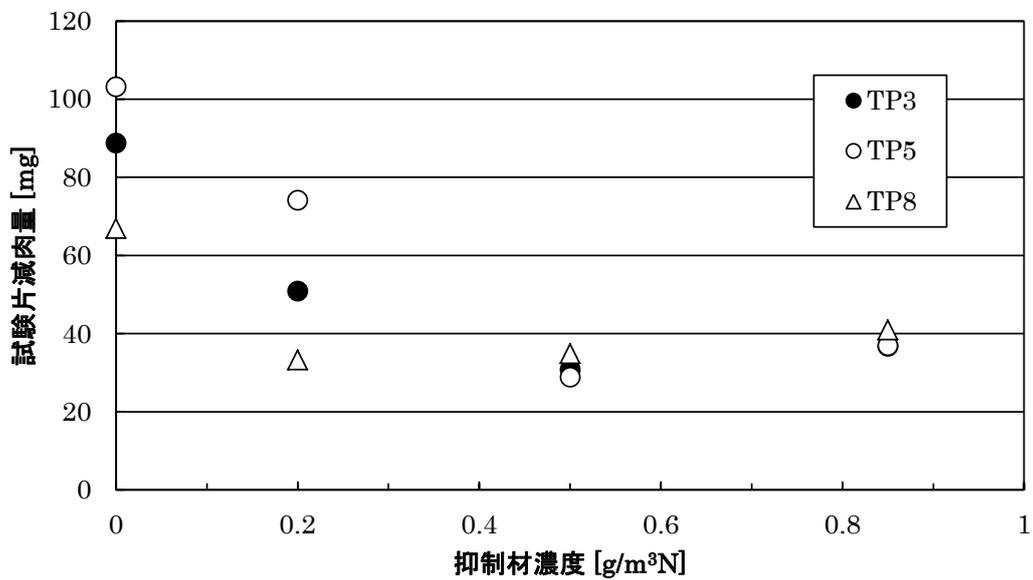
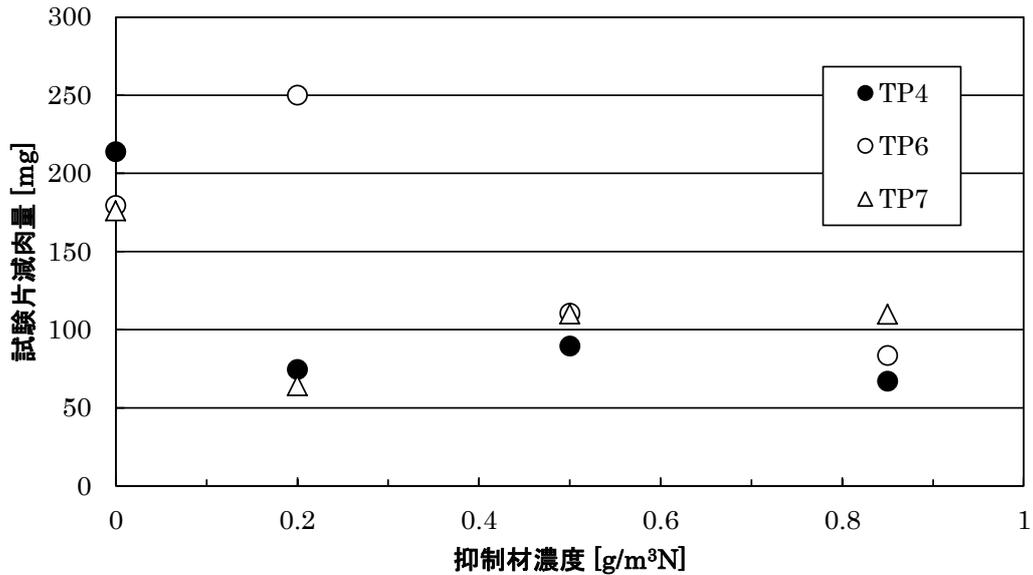


図 6.5 各条件における抑制材濃度とガス温度，試験片温度の関係

次に各条件における材質別の試験片減肉量を図 6.6(a), (b)に示す。図 6.6(b)中の抑制材濃度 0.2 g/m³N 時の TP6 を除いて，各材質とも抑制材を供給することで，減肉量が減少していることが分かる。減肉量が抑制材濃度 0 g/m³N 時よりも大きくなった TP6 は，側面部も腐食減肉しており，腐食環境が厳しかったことが伺えたものの，現段階では原因は不明である。



(a)TP3, TP5, TP8 (SUS310J1)



(b)TP4, TP6, TP7 (STB410)

図 6.6 抑制材濃度と各試験片減肉量の関係

そこで、最も減肉量が多かった TP5 (SUS310J1), TP4 (STB410) について、抑制材濃度と抑制材濃度 0 g/m³N 時の減肉量を基準として算出した減肉量割合の関係を図 6.7 に示す。図より SUS310J1, STB410 ともに抑制材濃度が高くなるにつれ減肉量割合は 0.3 程度に低下していることが分かる。なお、材質により抑制材濃度が減肉量割合に及ぼす影響が異なっている理由として、STB410 の方が SUS310J1 に比べて耐食性が低いことから、抑制効果に対する感受性が高いことが考えられる。データにばらつきがあるものの、単調に減衰すると仮定した SUS310J1 の指数関数による近似曲線から、減肉量割合が 0.5 (抑制効果 : 1/2) となる 0.4 g/m³N を実証試験における抑制材濃度とした。

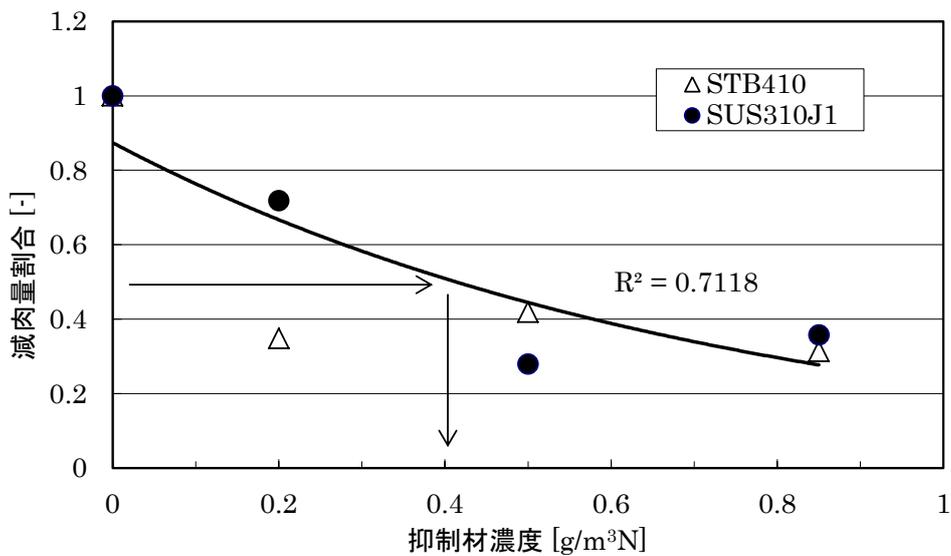
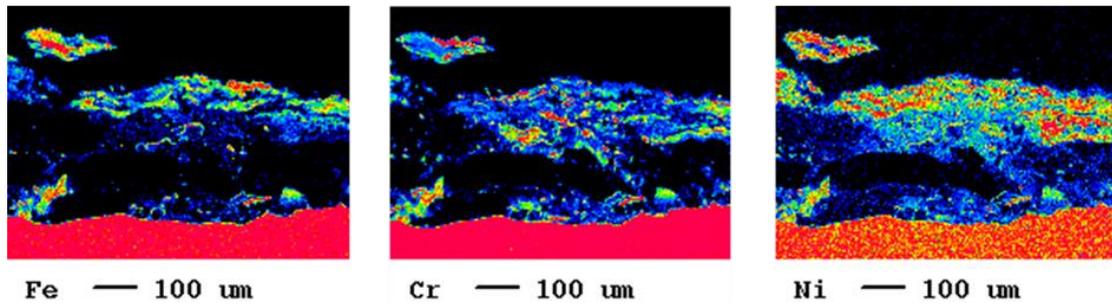


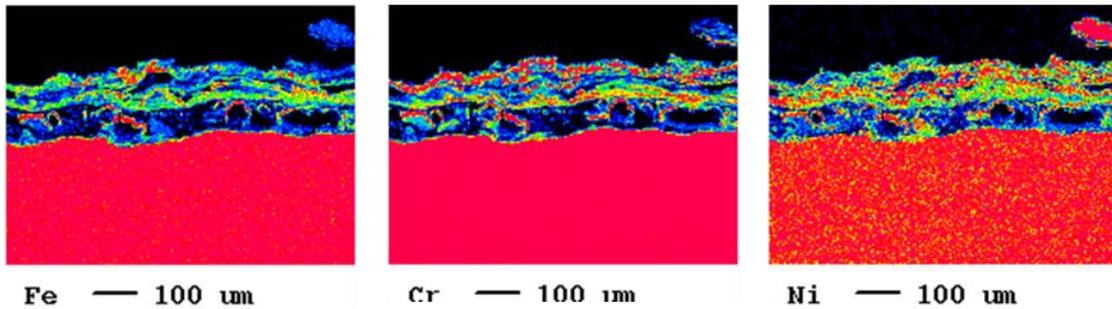
図 6.7 抑制材供給量と減肉量割合の関係

(3) 断面分析結果

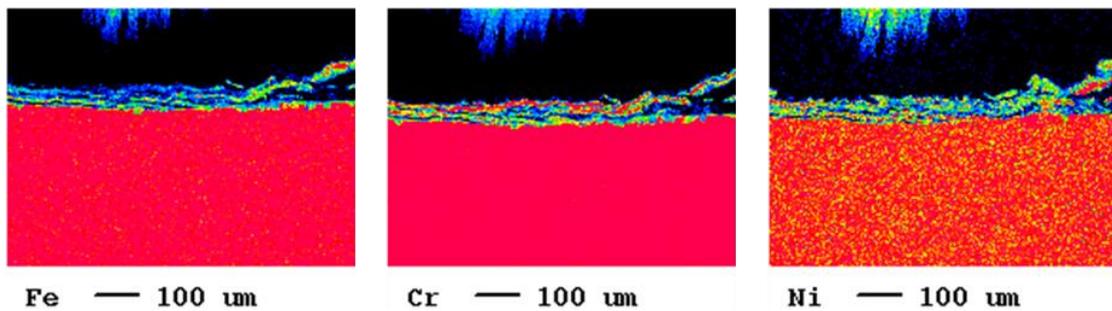
各条件における TP2 (SUS310J1) の断面 EPMA 結果のうち、試験片材質の主成分である Fe, Cr, Ni の分布を図 6.8(a), (b), (c), (d)に示す。図の赤色は濃度が高く、青色は濃度が低いことを表している。図中の上側にある各成分が共存する層がスケール層である。SUS310J1 の場合、Cr や Ni 濃度が高く、密な層が形成される方が耐食性は高い。抑制材の濃度が高いほどスケール層厚みが薄いことから、抑制材が作用していることが分かる。



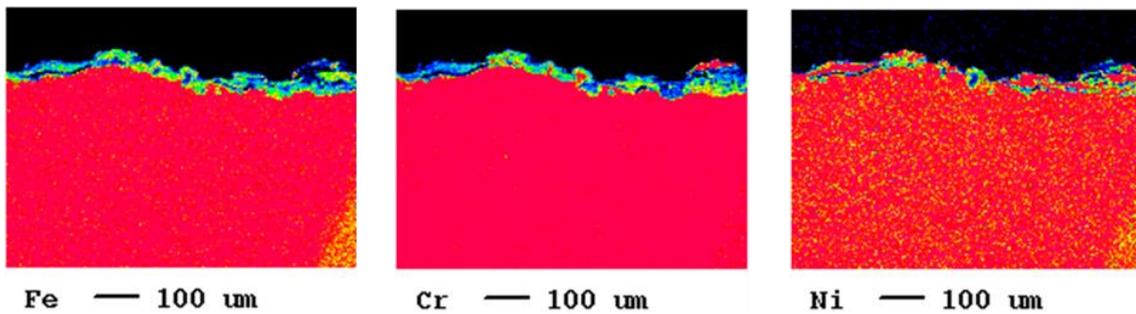
(a) 条件 1 (抑制材濃度 : 0 g/m³N)



(b) 条件 4 (抑制材濃度 : 0.2 g/m³N)



(c) 条件 2 (抑制材濃度 : 0.5 g/m³N)



(d) 条件 3 (抑制材濃度 : 0.85 g/m³N)

図 6.8 試験後の TP2 (SUS310J1) の EPMA 結果

6.3.2 実証試験

(1) 試験および運転状態

各炉における試験時間と抑制材供給時間ならびに主要な運転データを表 6.4 に示す。抑制材を供給した 2 号炉の方が試験時間は 10 %程度 (20 日間程度) 長かった。

試験期間中の焼却量は抑制材を供給した 2 号炉の方が 5%程度多く、過熱器入口 (3 次過熱器管群入口) のガス温度は 10 °C程度高かった。この違いによる過熱器管の腐食に及ぼす定量的な影響度合いは分からないものの、定性的には 2 号炉の腐食環境の方が厳しかったと考えられる。

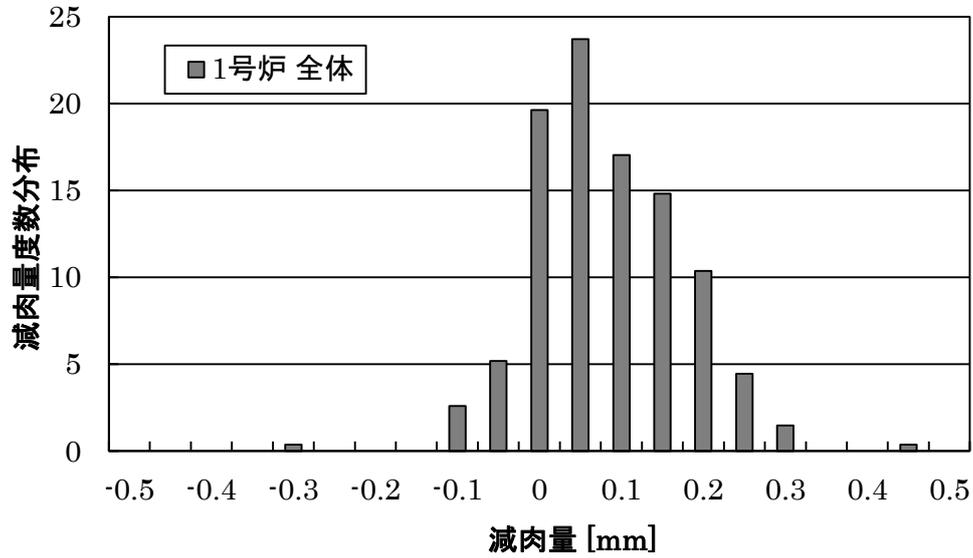
表 6.4 試験期間中の運転時間, 抑制材供給時間および主要運転データ

項目	単位	1号炉	2号炉
運転条件	—	通常運転	抑制材供給
試験時間(日)	時間(日)	4,552(189)	4,972(208)
抑制材供給時間(日)	時間(日)	供給 無	1,128(141)
焼却量	t/日	108.8	114
ごみ発熱量	MJ/kg	10	10
一次空気量	km ³ N/h	12	12.3
二次空気量	km ³ N/h	5.4	5.6
過熱器入口ガス温度	°C	593	605

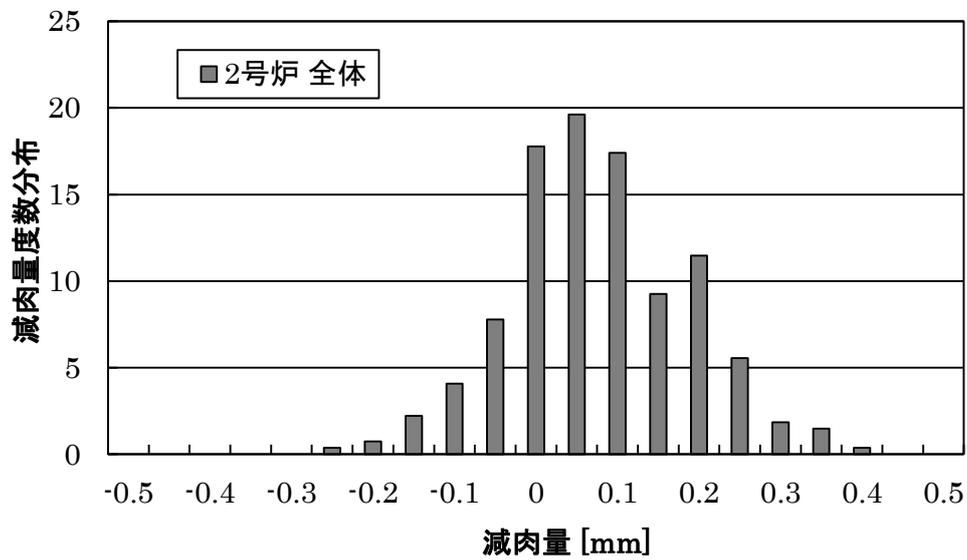
(2) 減肉量結果

図 6.9(a), (b)に 1 号炉, 2 号炉における全計測位置の減肉量の度数分布を示す。両炉とも概ね 0.2~0.3 mm 程度の範囲で分布していることが分かる。なお, マイナスの減肉量は肉厚が増えていることを意味する。図 6.10(a), (b)は各列の計測位置における減肉量を示したもので, 減肉量がゼロの点は白色とし, 赤色系は減肉した点, 青色系は減肉量がマイナスになった点で, それぞれ色の濃い方が値は大きい。図から分かるように, 各列とも高さ方向や炉前後方向に徐々に減肉量が変わるといった連続性はなく, また炉幅方向にも傾向は認められない。

これらのことから、減肉量の分布は計測位置のずれによる誤差の影響が大きいと考えられる。過熱器管表面はこれまでの運転を通じて腐食により程度に差はあるものの凹凸しているため、試験前後での計測する位置が変わると、算出される減肉量に対して、プラスにもマイナス側にも作用することになる。



(a)1号炉



(b)2号炉

図 6.9 減肉量の度数分布 ((a)1号炉, (b)2号炉)

(3) 抑制効果の評価

各計測点での減肉量による評価は難しいことから、腐食環境が同様である領域のデータで平均化することにした。腐食環境は、曝露温度（ガス温度、管表面温度）やばいじん濃度、排ガス性状などの影響を受ける。6.2.2 で述べたとおり管表面温度は管群高さ方向で変わることから、水平方向2段における缶前後3箇所、幅方向5列の計30点の減肉量平均値を求め評価対象とした。また、表6.4に示すように1号炉と2号炉とでは試験時間が異なる。腐食速度は酸化速度であることから放物線則³⁾に従うものとして、2号炉の試験時間での平均減肉量になるように補正した。3次過熱器管入口と出口の蒸気温度から算出した各段の管表面温度（計算値）と併せて図6.11に結果を示す。

図から3～4段目と15～20段目の平均減肉量は2号炉の方が大きいのに対して、5～14段目にかけては2号炉の方が小さいことが分かる。特に5～12段目までの中段部における2号炉の減肉割合は、1号炉の20～40%程度であり抑制効果が認められる。下段部や上段部で2号炉の減肉量が1号炉の減肉量を上回っている理由として、プローブ試験の結果からも抑制材によって腐食減肉が促進されることは生じにくいことから、この領域では中段部のように抑制効果が発現せず、かつ2号炉の方がばいじん濃度や排ガス性状といった腐食環境が厳しかったことが考えられる。

そこで、抑制効果が発現しなかった原因について検討した。スートブロー後は管表面近くから灰が付着していくことになるが、スートブローは各管群の入口側・出口側に設置されているため、下段部や上段部は中段部に比べて付着灰が除去されやすい。抑制材の供給は3次過熱器管群のスートブローが終わって約4時間経過してから開始したため、抑制材を管表面近くに共存させるにはタイミングが遅かったと考えられる。なお、中段部はスートブロー後も除去されなかった付着灰中に抑制材が共存しているため、抑制効果を発揮したと推察される。

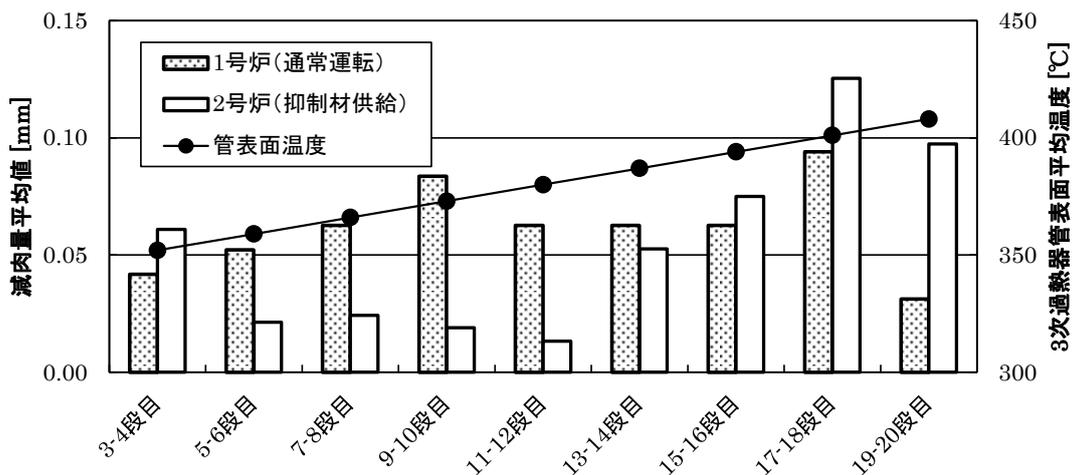


図 6.11 各炉における2段ごとの減肉量平均値と管表面温度

6.4 事業性評価

本技術による事業性について、新設のモデルプラントを設定し従来時と比較評価した。抑制率は、抑制材供給のタイミングをスタートブロー終了直後とすることで、実証試験で確認できた中段部での抑制率 60～80 %が上下段部についても同様に得られると想定して、これよりも低い 50 %（腐食量が半減）とした。従来、過熱器管は運用期間中に 1 回更新する計画であるが、腐食抑制により寿命が倍になることから、過熱器管の更新はなしとした。抑制技術導入時の算定条件を表 6.5 に示す。

表 6.5 事業性評価における算定条件

処理規模(運営期間)	144 t/d×2炉(20年間)
年間運転日数	280日
抑制材供給濃度	0.4 g/m ³ N
供給時間	8 h/d
抑制率	50%
備考	<ul style="list-style-type: none"> ・運用期間中に過熱器管の更新はない。 ・回収した抑制材は灰として処理する。

評価結果を図 6.12 に示す。技術適用により従来と変わる項目のみとし、従来時の維持補修費を基準とした。腐食抑制技術を導入した場合、抑制材を供給する設備に加えて年間一定の抑制材購入費が発生する。また、ごみ処理量の 3 %が飛灰になる⁴⁾とすると、抑制材供給により飛灰量が 3%程度増えるため処分費の増分が発生する。一方、従来は上記の通り期間中に 1 回行う過熱器管の更新費用が不要となるため、維持補修費を約 30 %低減できる結果となった。また、従来と維持補修費が同程度となる抑制材の供給量を求めたところ、実証試験の 1.5 倍程度であった。本技術の導入により過熱器管にかかる維持補修費が 30 %程度低減できることに加えて、運用期間中に過熱器管更新工事が不要となることから、更新工事にかかる突出した支出や工事期間中の運転停止がなくなるなど、操業上のメリットも期待できる。

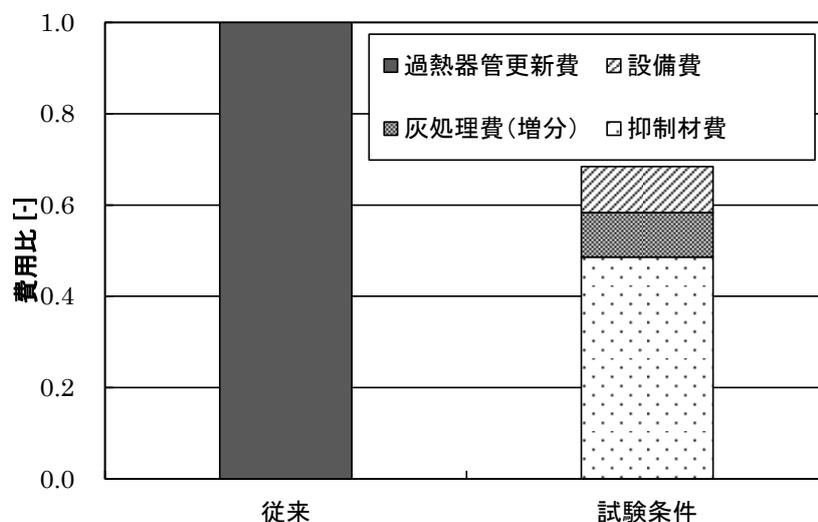


図 6.12 事業性評価結果

6.5 結言

腐食性の強いばいじんと同程度の粒子径をもつ天然ゼオライトを腐食抑制材として、過熱器管のガス流れ上流側から供給する腐食抑制技術について、全連続式のストーカ式ごみ焼却炉にて試験を行い、その結果に基づいて事業性評価したところ以下の知見を得た。

- ①腐食減肉量を評価する試験片を用いたプローブ試験の結果、抑制材の供給量が増えるに伴い減肉量は減少し、抑制材を供給しない時の減肉量に対する割合は0.3程度に漸近する。この抑制材供給量と減肉量の関係はステンレス鋼と炭素鋼で異なる。
- ②抑制材を供給時もBF差圧ならびにボイラ管の収熱性能の指標となる過熱器入口と出口のガス温度挙動は、通常運転時と比べて明確な変化は認められなかった。また、BF灰の性状について抑制材供給量が増えるにつれ灰中のSiO₂が増加する傾向にあるが、灰の融点はほぼ同じであった。
- ③抑制材を供給した炉（腐食抑制技術適用）と抑制材を供給しなかった炉（通常運転）の3次過熱器管減肉量を比較した結果、スートブローの影響が小さい管群の中段部において、腐食抑制技術を適用した炉の減肉割合は通常運転側の20～40%程度であり、抑制効果が認められた。
- ④スートブローの影響を強く受ける領域では抑制効果はほとんどなかった。この原因として、抑制材を供給するタイミングが遅かったことが考えられる。
- ⑤モデルプラントにて運用期間20年間における過熱器管の維持補修にかかる費用を比較評価したところ、本技術の適用により維持補修費を約30%低減できることが期待される。また、運用期間中に過熱器管更新工事が不要となることによる操業上のメリットも期待できる。

今回実施した5.5ヶ月間程度の実証試験にて、抑制材供給時間など更なる研究が必要な面もあるものの、腐食抑制技術の実用性を示した。抑制効果の評価では、同一施設の1号炉と2号炉の3次過熱器管の肉厚変化を比較する手法を用いた。この場合、試験期間中の両炉の腐食環境は同じという前提となるが、腐食環境は、ごみ質や燃焼状態の影響も受けるため、実際には異なっていることが考えられる。また、肉厚計測も特に管表面が腐食により滑らかでない場合、試験前後の測定位置がずれると肉厚差が変わってくる。精度高く抑制効果を評価するためには、長期間にわたった評価が不可欠である。なお、抑制機構については、下村ら⁵⁾がゼオライトの灰中腐食性物質を捕捉する機能に着目して明らかにしている。

本研究で得られた成果は、ストーカ式ごみ焼却炉におけるものであり、例えば流動床式といった炉形式が異なる施設であれば、抑制効果や適正な抑制材供給量も変わってくることが予想される。

参考文献

- 1) 竹田航哉, 菅田雅裕, 前川勇, 下村育生: 廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.27, pp.92-105 (2016)
- 2) 菅田雅裕, 志子田繁一, 鈴木資朗, 工藤智司, 河村太郎: 過熱器内部のボイラ管肉厚計測技術の開発, 第34回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, pp.145-147 (2012)
- 3) 社団法人 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善株式会社, p.36 (1982)
- 4) 平岡正勝, 酒井伸一: ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望, 廃棄物学会誌, Vol.5, No.1, pp.3-17 (1994)
- 5) 下村育生, 亀井裕次, 森田拓之, 竹田航哉, 吉葉正行: 天然ゼオライト粉末を用いた高効率廃棄物発電ボイラ過熱器管の高温腐食抑制技術, 材料と環境, vol.65, No.6, pp.269-273 (2016)

第7章 総括

3R を徹底した後に排出される廃棄物を衛生処理する役割を担っているごみ焼却施設は重要な社会インフラの一つであるが、近年のエネルギー事情も踏まえ分散型のエネルギー拠点としての機能にもますます期待が高まっており、エネルギー回収をより一層進めていくことが肝要となる。廃棄物発電ボイラの高効率化は、廃棄物を熱エネルギーとして循環利用の促進と化石燃料由来の CO₂ 削減に寄与するため循環型社会と低炭素社会の統合的な実現に貢献できる。

現在、国内において高効率発電ボイラの主流となっている 4 MPa×400 °C 級ボイラは、1990 年代に国家プロジェクトとして取り組んだ蒸気条件 9.8 MPa×500 °C ボイラの開発を契機に導入が始まった技術である。導入以来、技術改善や高度化などに取り組んできているものの、今日に至る約 20 年もの間、蒸気の高圧化は進展していない。また、発電設備を有する施設の平均発電効率は 13 % 程度と単純に比較はできないとしても、欧州などに比べると格段に低いレベルにある。

こうした状況を打破し、国内全体として発電効率の底上げを確実に進めていくためには、高効率化が地域に受け入れられる技術であることが最も重要である。国内ではダイオキシン類対策として 1989 年（平成元年）を中心に整備されたごみ焼却施設の老朽化が進んでいる。今後、こうした施設が更新・改良時期を迎えることになることから、高効率化を進めていくよい機会である。

このような背景のもと、高効率廃棄物発電ボイラの普及を目指し、高温腐食対策を基盤技術と位置づけて、4 MPa×400 °C 級ボイラの信頼性向上ならびにさらなる高温高圧化に向けて研究開発に取り組んできた。開発に際しては革新的な性能向上ではなく、従来からの技術・知見等の延長上で信頼性が高いこと、かつ低ライフサイクルコストを実現することを最優先と位置づけた。

本研究の目的は大きく二つに分けられる。一つ目は過熱器管配置に関する基礎的設計データを得ることであった。そのため、ストーカ式焼却炉ボイラの実環境下において、過熱器管の材料として用いられるステンレス鋼（SUS310J1）の様々な曝露温度における減肉特性の調査を行った。もう一つは、高温腐食機構の解明とその知見に基づいた腐食対策技術の確立である。本研究成果について、要約を章毎に記す。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景として国内におけるごみ処理施設整備や廃棄物発電を取巻く環境について述べた。また、高効率化の普及に向けて解決すべき課題とし高温腐食とそれに関する既往の研究について述べ、研究目的やそれぞれの研究の構成を示した。

第 2 章では、複数の都市ごみを対象とするストーカ式焼却施設にて、新たに開発した実機環境下における材料の高温腐食に対する耐久性の評価手法を用いた研究について報告した。新しい評価手法は、対象材料で製作した試験片の質量変化によって腐食減肉量を評価することから、

従来の対象とする管の肉厚変化から評価する方法に比べて短期間で実施することができる。そのため、これまでに比べて短時間で多くの耐久性（腐食減肉量の大小）に関する情報を入手することが可能となった。

評価試験では、様々な曝露温度環境下におけるステンレス鋼（SUS310J1）の減肉量データを採取し、試料の曝露温度（金属温度、ガス温度）と腐食減肉量の関係について調べた。その結果、曝露温度と腐食減肉量の関係については、①②に記すように従来から多く引用されてきた金属温度、ガス温度が高くなるにつれて連続的に腐食量が増加するのではなく、不連続的に変化する領域が存在することを明らかにした。こうした事象の原因として、各試験片から採取した付着灰の分析結果から鉛や亜鉛といった重金属類の含有量が影響していると推察した。

①試験片温度が 350～450 °C 程度までの領域であれば、同じ試験片温度でもガス温度が高いほうが減肉量は少ない傾向にある。

②ガス温度が 550 °C より低い領域では、試験片温度が 350～450 °C 程度にかけて試験片減肉量はほぼ変わらないが、400 °C 付近に極大値をとる傾向にある。ただし、ガス温度 550 °C 以上の領域では試験片温度が 450 °C 程度よりも高くなるにつれて、炭素鋼の温度依存性と同様に腐食量は急激に増大する。

第 3 章では、都市ごみを対象とするストーカ式焼却施設にて実施した交流インピーダンス法を用いた腐食センサによる腐食連続モニタリング試験について報告した。腐食センサを過熱器管近傍のガス温度が異なる 2 ヶ所に設置し、過熱器管材料を模擬した条件で行った計測したところ、焼却炉運転中における腐食速度は時々刻々と変化しており、同じボイラ内であってもガス温度条件によって腐食速度の推移が異なることを示した。また、モニタリング中に腐食速度が短時間で急増する現象が観察された。この原因について、本研究では明らかにできていないが、燃焼しているごみ質の影響を受けて一時的に酸化皮膜の侵食速度と修復速度の関係が変化したものと考えられる。

また、腐食速度に及ぼす腐食環境の影響として、燃焼用空気供給量との関係を調べた結果、腐食速度は乾燥段空気量の増減に伴って変化し、乾燥段空気量の増減に対応して腐食速度が変化するまでには約 8 時間の差があることを示した。供給されるごみによっては、燃焼段手前の乾燥段から燃焼が始まることもある。そのため、乾燥段空気の供給量はごみ層からの塩素やナトリウム、カリウムといった過熱器管付着灰中の熔融塩を形成する成分の化合物形態や揮発量を変化させていることが考えられる。このように燃焼場で発生するばいじんが腐食に影響していることを試験にて明らかにした。本研究で得られた知見は、燃焼制御により腐食環境を緩和化できる可能性を示しており、過熱器管の長寿命化方策の検討や高温腐食機構を解明する上で基礎的な知見として活用できる。

第 4 章では、過熱器管付着灰を形成する前のばいじんに着目して実施したばいじん特性と腐食性に関する研究について報告した。都市ごみを対象とするストーカ式ごみ焼却施設の第 3

煙道からアンダーセンスタックサンプラーを用いて、飛散中のばいじんを粒径別に採取し分析した。その結果、粒径別の濃度分布は従来からの知見と同様に二峰性を示し、粒径の小さな粒子はナトリウムやカリウム、塩素の割合が高く、粒径が大きくなるにつれてナトリウムやカリウムは減少し、カルシウムの割合が高くなることを確認した。次に、採取したばいじんを粒径別に3つのグループに分類して、高温腐食試験装置を用いて温度条件 450 °Cにて塗布試験を行った結果、最も粒径が小さなグループ（ダスト A）の腐食性が強く、次に粒径が小さなグループ（ダスト B）の腐食性は弱いことを明らかにした。さらにダスト A, B ならびにその混合試料による塗布試験の結果から、ガス中の亜硫酸ガスとの反応が腐食に影響を及ぼしていることが示唆され、ナトリウムやカリウムが腐食を促進し、カルシウムが熔融塩腐食の抑制と熔融塩そのものの生成を抑える効果があることを示した。また、3章で得られた知見を踏まえて、燃焼条件との関係を調べた結果、一次空気量を増やすことで、ばいじん中に含まれるダスト A の割合が低下することを示した。

この研究成果から、管付着灰中における腐食を促進するナトリウムやカリウムを多く含む粒径の小さなばいじん割合を低下させることで、腐食を抑制することができると考えられた。そこで、粒径が小さく、かつ腐食に不活性な粒子（以下、抑制材）を煙道内に供給し管に付着させ、付着灰中に抑制材を共存させる腐食抑制技術を考案した。

第5章では、考案した腐食抑制技術に適用する抑制材について、実験室試験にて行った調査研究について報告した。抑制材としては天然ゼオライトが最も抑制効果が高く、灰に対して5～25 mass-%の間に効果を発現する混合割合があることを示した。また、この天然ゼオライトが実機のボイラ内の排ガスを模擬した条件において、ガス状の塩化ナトリウム、塩化カリウムや酸性ガスといった腐食に関与する成分を捕捉することを明らかにした。さらに、塩化水素や二酸化硫黄といった酸性ガスの除去特性から、ゼオライトをベースとした高機能性抑制材として、ケイ素とアルミニウムの比（Si/Al 比）が一つの重要な指標となりうることを示した。

第6章では、都市ごみを対象とするストーカ式焼却施設にて実施した、抑制材として天然ゼオライトを用いた腐食抑制技術の実証試験について報告した。

抑制材を供給時における BF 差圧ならびにボイラ管の収熱性能の指標となる過熱器入口と出口のガス温度挙動や、BF 灰性状の分析結果に基づき抑制材の供給が操業に影響を及ぼさないことを確認した。

また、短期間で材料の耐久性を評価できるプローブ試験結果にて設定した抑制材供給条件で約 5.5 ヶ月間試験を行い、試験前後における抑制材を供給した炉（腐食抑制技術適用）と抑制材を供給しなかった炉（通常運転）の3次過熱器管減肉量を比較した結果、スートブローの影響が小さい管群の中段部において、腐食抑制技術を適用した炉の減肉割合は通常運転側の 20～40 %程度であり、抑制効果を確認した。ただし、スートブローの影響を強く受ける領域では抑制効果はほとんど認められず、この原因として、抑制材を供給するタイミングが遅かった

ことが考えられた。

また、得られた結果を用いて、モデルプラントにて運用期間 20 年間に於ける過熱器管の維持補修にかかる費用を比較評価したところ、本技術を適用することで運用期間中に過熱器管更新工事が不要となることから、維持補修費を約 30 %低減できる可能性を得た。本研究にて、抑制材供給時間など更なる研究が必要な面もあるものの、腐食抑制技術の実用性を示した。

なお、本技術は既設炉にも適用できる。基幹的設備改良事業により施設の延命化を図る場合、延命する期間によっては既存の過熱器管を長寿命化することで、継続して使用することが可能となる。

本研究の成果を受けて、400 °Cボイラを上回る 420 °Cボイラを製品化した。第 2 章でのステンレス鋼の減肉特性に基づき、ガス流速や腐食性ばいじん濃度といった各施設で異なる腐食環境を補正し、統合することで汎用的に活用できる「減肉マップ」を構築した。SUS310 系の減肉マップを図 7.1 に示す。なお、減肉マップは焼却方式や材料によって異なることに留意しておく必要がある。

マップ中の領域 A は、従来の 400 °Cボイラで過熱器管の腐食に関する情報が豊富であり、この領域における腐食減肉リスクとの相対比較したものをマップ化しており、青色から赤色になるにつれ腐食減肉リスクが高くなる。このマップから分かるように、蒸気温度 420 °C程度までは適正なガス温度（マップ中の領域 B）に過熱器管を設置することで、従来の 400 °Cボイラと腐食減肉リスクが変わらない。すなわち、従来と同じ設計で過熱器管の維持補修にかかる費用は変わらないが、高効率化により発電量とともに売電収入が増えるため、ボイラが大きくなることにより初期費用も増すが、ライフサイクルコストとしては低くなる。

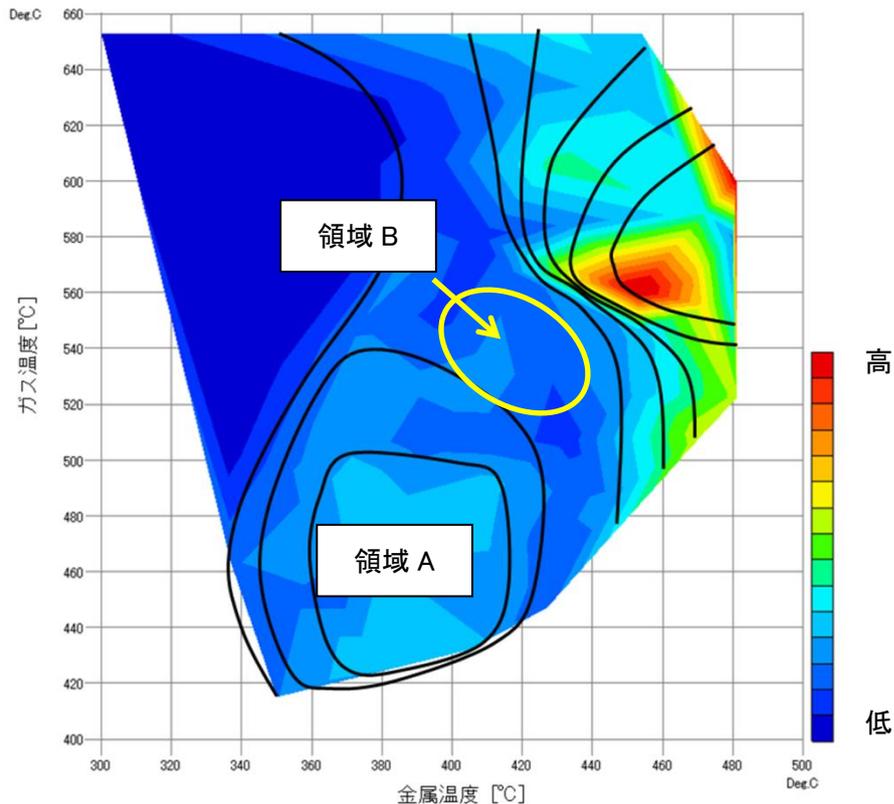


図 7.1 SUS310 系の減肉マップ

最後に現在進行中の取組みと将来的な展望について述べる。

減肉マップから、420 °Cを上回るさらなる高温化（高効率化）に向けては、過熱器管材料に SUS310 系を用いる設計のみではハードルが高いことが考えられるため、腐食抑制技術と高耐食性材との組み合わせによる低 LCC 型ボイラの開発に取り組んでいる。また、基幹改良事業にも適用できる腐食抑制技術については、抑制材の供給量を極少化するため、腐食センサ技術を用いて、例えばごみ中に含まれる腐食性成分が多くなった時に供給するなど、供給時間・量を最適化する研究を行っている。

ICT（通信技術）や AI（人工知能）技術分野は、今後も目まぐるしいスピードで発達していくと考えられる。今後、廃棄物発電施設においてもこうした技術を積極的に導入し、例えば腐食モニタリングで得られる腐食環境やごみに関する多量な情報を解析することで、現在の「安定燃焼」、「低環境負荷」に加えて「低腐食環境」を満足する燃焼技術が開発されることを期待する。

謝辞

本論文を作成するにあたり、ご指導およびご鞭撻を賜りました北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門 教授 松藤敏彦博士に、深く感謝の意を表します。

また、審査委員として査読いただき、貴重な助言をいただいた北海道大学大学院工学研究院空間性能システム部門 教授 濱田靖弘博士、環境創生工学部門 教授 松井利仁博士、環境創生工学部門 准教授 東條安匡博士に厚く御礼申し上げます。

本研究は、私が川崎重工業株式会社にて、2008年度から着手した「高温腐食対策技術の開発」の中で取り組んできた、高効率発電ボイラの事業化までの成果を体系的にまとめたものがあります。今回、社会人博士課程への進学之机を与您てくれました菊池昭二美氏（安徽海螺川崎工程有限公司 総経理）ならびに村田英彰氏（川崎重工業株式会社 プラント・環境カンパニー環境プラント総括部長 理事）に感謝申し上げます。また、その間における励まし等をいただきました内田博之氏（環境プラント部長）に感謝致します。

本論文が完成に至ったのは、多くの方々のご支援のお陰であることを胸に刻むと共に、熱く御礼申し上げます。特に開発の共同実施者である前川勇氏、菅田雅裕氏ならびに技術開発本部技術研究所の亀井裕次氏、下村育生氏、高田康寛氏にはご協力をいただきました。また、研究では実際のごみ焼却施設においてデータを収集してきました。試験実施に際して多大なるご協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

第2章のステンレス鋼の減肉特性に関する投稿論文では、一般社団法人廃棄物資源循環学会論文賞を受賞しました。査読や選考に携わった学会関係各位に厚く御礼申し上げます。第5章の腐食抑制材としての天然ゼオライトに関する研究では、特にその抑制機構の調査について首都大学東京 名誉教授 吉葉正行博士に多大なるご指導をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

在学期間中、社会人博士の先輩として守岡修一氏（元 川崎重工業株式会社）、長田守弘氏（新日鉄住金エンジニアリング株式会社）らに経験談や多数の助言をいただきました。また、私が入社した際の指導員で社会人として多くの指導をいただいた岡島重伸氏には、今回の論文作成に際しても細かな指導をいただきました。本当にありがとうございました。

最後に、陰ながら支えてくれた妻 由美、休日や長期休暇中に色々と我慢などをさせてしまった長男 圭就、長女 十和菜に「ありがとう」とこの場を借りて心より感謝します。