# 廃棄物焼却炉における高温腐食

High-temperature Corrosion in Refuse Incinerator

高 男\* 橋 Yukio Takahashi

#### 旨 要

各種廃棄物焼却炉の高温腐食について調査,研究した結果,従来より定説とされている HCl, Cl<sub>2</sub> による腐食 とアルカリ鉄硫酸塩による腐食のほかに、灰中のアルカリ塩 (NaCl, KCl および Na2SO4) とガス中の HCl の 相互作用で, 500℃ と 700℃ 付近の二つの温度域に腐食のピークが現われることを見いだした。本報は一連の 腐食実験とあわせて行なった耐食材の検討の結果の概要を紹介するものである。

## 1. 緒 言

増大する各種廃棄物の処理対策として,大形機械式焼却炉の建設 が盛んである。

現在の機械式焼却炉は、各炉メーカーの技術的努力にもかかわら ず、焼却能力の維持や、運転、保守の面で、なお多くの問題を残し ており、そのトラブルの大半は固体燃料としての廃棄物の特性に起 因している(1)。

本文で取り上げたのは装置の運転、保守面で重要視されるべき腐



食トラブルの中で、特に伝熱面の高温腐食に関するものである。

焼却炉における高温腐食の問題は,火力発電用ボイラや,ガスタ ービンのそれに比べ新しく,その調査研究もまだじゅうぶんではな いが,腐食の原因としては,廃棄物中の塩化ビニルの分解で発生す る HCl, Cl<sub>2</sub>によるもの, 燃焼灰中のアルカリ塩によるものおよび 両者の共合とするものなどが一応定説とされいてる(2)。しかし詳細 な腐食機構についてはまだ明確に究明されていないと言えよう。

本文は、われわれが行なった各種の腐食実験や、耐食材の検討結 果の概要を,先に本誌(3)で発表した内容に追加して報告するもので ある。

#### 2. 従来の調査研究結果の概要

ボイラ付き焼却炉の多い西欧,特に西ドイツでは調査研究も多く, 調査結果としては(4)

- (1) メタル温度が300~600℃のところに腐食が発生する。
- 飛散灰が堆積(たいせき)している伝熱面上のみ進行してい (2)る。
- (3) ガス中には, HCl が多量に含まれ, 灰中には塩化物も含ま れている。

腐食研究としては,

HCl, Cl<sub>2</sub> ガスによる腐食<sup>(5)(6)</sup>

 $\operatorname{Fe}_{2}O_{3} + 6\operatorname{HCl} \xrightarrow{300 \sim 400^{\circ}C} \operatorname{Fe}_{2}Cl_{6}(g) + 3\operatorname{H}_{2}O(g) \dots (1)$  $\operatorname{Fe_2O_3} + 4\operatorname{HCl} \xrightarrow{>400^\circ \mathbb{C}} 2\operatorname{FeCl_2}(g) + 2\operatorname{H_2O} + \frac{1}{2}O_2$ 生成した塩化鉄は  $H_2O$  あるいは  $O_2$  と反応して,酸化鉄と U.]##

腐食電熱管(SUS 27)の断面写真 図1

# $2K_3Fe(SO_4)_3 \xrightarrow{550\sim700^{\circ}C} 3K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 \dots (5)$ $3SO_3 + 2Fe \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_2$ .....(6)

(3) (1),(2)の腐食が同時に起こる。

(4) 灰中のアルカリ硫酸塩,塩化物による腐食の促進。 などが発表されている。

われわれの調査研究結果として,

- (1) 燃焼ガスの分析を行ない, 最高 2,800 ppm の HCl を検出, 水分も平均30%を記録した。
- (2) 図1に示すように,腐食伝熱管(SUS27)が粒界腐食を受 けている。
- (3) 管上の堆積灰中には、NaCl, KCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の各塩が 存在することをX線回折分析装置で同定した。
- (4) 上記3成分の共融点は515℃で、腐食に強く影響する。
- (5) HCl 含有合成ガス中での各種鋼材の腐食は温度に依存し, 時間的には、腐食速度がゆるくなる。

などのことを確認した。

#### 食実験 3. 腐

#### 3.1 実 験 方 法

なり,再びHCl, Cl2を再生し,反応は周期的に生ずる。 (2) 硫酸塩腐食(7)  $Fe_2O_3 + 3K_2SO_4 + 3SO_3 \xrightarrow{320 \sim 480^{\circ}C} 2K_3Fe(SO_4)_3...(3)$ 

 $Fe+2K_3Fe(SO_4)_3 \longrightarrow 3K_2SO_4+2Fe_2O_3+3SO_2$ 

\* バブコック日立株式会社呉研究所

86

66 の石英管を有する電気炉に,サイズ 30 mm×7×3 t の金属試 験片をセットし、腐食媒体としては、実用炉の堆積灰と NaCl, KCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の各塩 (100~200 メッシュ) を α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に混ぜた合 成灰, ガスとしては, 空気に 0.2 Vol% HCl, 30% H2O を含む合成ガ スをベースとしたガスを流し,所定の温度,時間における腐食量を 重量減 (mg/cm<sup>2</sup>) で求めた。さらに腐食実験後の灰の外観や,成分 の挙動についても調べた。



堆積灰組成(	wt %)			
成分	Na	к	S	Cl
A 市-1	5.40	5.10	5.14	3.05
A 市-2	5.00	4.88	6.90	1.64
B 市	5.02	7.31	10.00	0.64
C -+-	6 52	0 1E	0.96	0.40



合成灰による腐食におけるガスふん囲気の影響 図4





図2 合成ガスに飛散灰共存の場合の SUS 27 の腐食



合成灰組成

合成灰-1 (NaCl, KCl, Na2SO4) 30%+Al2O3 70% 合成灰-2 (Na2SO4, K2SO4) 30%+Al2O3 70% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するアルカリ混合塩の濃度(30 wt%)を変化させた場 合成灰-3 (NaCl, Na2SO4) 30%+Al2O3 70% 合成灰-4 (NaCl, Na2SO4, K2SO4) 30%+Al2O3 70% 合の腐食量を示したものである。30 wt%を境に濃度が高くなるに 図3 合成ガスに合成灰共存の場合の SUS 27 の腐食 つれ腐食量は減じ,100wt%すなわちアルカリ混合塩のみでは最低 になっている。 図6は、HClを含む合成ガス中で、3成分のアルカリ混合塩100% 3.2 実験結果 に浸漬した場合の腐食を示したもので、腐食は490℃でピークに達 図2は、空気、0.2 Vol% HCl と 30% H2O を含ませた合成ガス中 し、510℃で急激に低下している。実験は磁製皿(さら)に灰を入れ、 で試験片 SUS27 材を各市実用炉の堆積灰に浸漬(しんせき)した場 それに試験片を浸漬しているが、図中、黒点のプロットは特に白金 合の腐食を示したもので、各灰ともに700℃付近で腐食ピークを示 容器を用いた場合の腐食量で、磁製皿に比べ多くなっている。 すが,特にA市-1,C市の場合500℃付近においても腐食ピークを 図7は、図5で示した腐食ピーク前後の温度におけるアルカリ混 示しており,特異な現象を呈している。なお,この両炉とも伝熱管 合塩の冷却後の状態を示したもので、450℃の場合、アルカリ塩の の腐食事故が発生している。



## 図5 合成灰中のアルカリ混合塩濃度と 腐食の関係

図3は、上記と同じ合成ガス中で各種の合成灰中に浸漬した場合 の腐食を示したものである。特徴ともいうべき, 500℃, 700℃付近 の二つの温度域での腐食ピークは NaCl, KCl および Na2SO4 のア ルカリ混合塩(等モル)を加えた合成灰-1において再現された。

図4は、合成灰-1に試験片 SUS27 材を浸漬し、ガスふん囲気を 変えた場合の腐食に及ぼす影響を示したものである。合成ガス中か ら HCl を取り除いた場合,二つの温度域に現われた腐食ピークは著 しく減少し、特に 500℃ でのピークは消えている。なお、図中、点 線で示した合成ガスのみによる腐食と比較した場合,灰の影響がよ くわかる。

図5は, HClを含む合成ガスふん囲気中において、合灰-1の

87

1056日立評論

個々の粒子が調整(100~200メッシュ)時のままでみられるが, 490℃では粒子が互いに溶けあって大きな空孔が無数にできている (半溶融状態)。510℃では、完全に溶融して液状となり、そのまま 固まった状態である。

図8は, HCl含有合成ガス中で合成灰-1を加熱し, 灰中の Cl, S の量の変化を示したものである。Cl,Sともに高温で減少するが, 800℃ではCIが著しく減少している。

図9は、SUS27材の腐食片(HCl中,合成灰-1,700℃24h)に発 生した粒界腐食部をX線マイクロアナライザによって線分析した結 果を示したもので、母材の Fe, Cr および Ni の各成分は粒界部で減 少しており,逆に Cl, S が検出されている。なお,図1に示した実 際の腐食管の粒界部でも同様の結果が得られた。

4. 耐食試験

#### 4.1 試験方法

表1は供試材の化学成分を示したものである。

方法は先の腐食実験に準じて行ない,腐食環境としては,空気に 0.2 Vol% HCl, 30% H<sub>2</sub>Oを加えた合成ガス中で, 合成灰-1 に浸漬 した。

腐食量としては酸洗い後の重量減 (mg/cm<sup>2</sup>) を深さ (mm) に換 算し,断面観察による粒界腐食など金属内部への侵入深さと合わせ て評価した。なお, 粒界腐食の発生しない鋼種については, 腐食み ぞの深さの極端なものをこれに当てた。

表1 供試材の化学成分

供試材 (JIS)		化		学	历	č	分	(%)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	他
SUS 51	0.13	0.35	0.49	0.018	0.012	0.18	12.41		
SUS 24	0.04	0.43	0.44	0.028	0.008	0.27	17.50		
SUS 27 🔾	0.07	0.62	1.22	0.030	0.005	8.99	18.49		
SUS 28 🔾	0.022	0.59	1.61	0.030	0.010	11.75	18.47		
SUS 29 🔿	0.05	0.61	1.42	0.037	0.006	10.31	17.92		Ti 0.56
SUS $32 \bigcirc$	0.06	0.68	1.76	0.034	0.009	11.72	17.29	2.30	
シクロマル 12(1) ●	0.06	1.28	0.95			0.17	25.58		A11.35
SCS1	0.12	0.41	0.80	0.016	0.024	0.31	12.45		-
SCH2	0.41	0.88	0.38			0.184	25.02	0.006	
SCH11 ()	0.25	1.07	0.82	0.032	0.015	4.83	24.24		
SCH 12 ()	0.32	1.11	1.28	0.029	0.017	8.91	20.41		
SCH 13 ()	0.34	1.28	0.91	0.023	0.022	12.04	24.26	0.28	1
SCH 13N (2) 🔿	0.32	1.44	1.22	0.037	0.026	11.75	24.76	0.155	N (0. 119)
SEH 5 O	0.19	1.17	1.31	0.028	0.020	20.04	24.62		-

注: (1) DIN ●, (2) 窒素を添加したもの, ○ Ni-Cr 系



#### VOL. 52 NO. 11 1970

4.2 試験結果

図10は、各種鋼材の腐食量を比較したものである。 全般的にみ て、Ni-Cr系のものよりCr系材料のほうが耐食性があるようであ るが,後者の場合,粒界腐食の占める割合が高いものが多く,シク ロマル12が代表的である。

図11は、時間による腐食量変化を鋼種ごとに比較したものであ る。24,48時間ともに粒界腐食の深さがほぼ同じであることがわか り、腐食の進行状況を表わしていると考えてよい。

図 7 加熱冷却後の混合塩 (×40)



合成灰中のCl, Sの加熱(24h)による挙動 図 8

88

腐食片 (SUS 27) 粒界部の XMA による線分析結果 図 9

# 廃棄物焼却炉における高温腐食 1057



ガス組成:0.2Vol%HC1,30%H20残空気 合成灰-1浸積[30wt%(NaC1,KC1,Na2SO4等モル)残A12O3]

図10 各種鋼材の耐食試験結果 (その1)



ガス組成:0.2Vol%HC1,30%H2O残空気 合成灰-1浸積[30wt%(NaC1,KC1,Na2SO4等モル)残A12O3]

図11 各種鋼材の耐食試験結果 (その2)

供試材	試 験 前	100h	500h
STB35			
カロライズ加工 1060℃×5h	490 <i>µ</i> 个		





試験片

図13 Pt(O<sub>2</sub>)1溶融塩1試験片によって 構成された電池

図12 表面処理材の試験後の断面写真

図12は,表面処理材の耐食試験後の断面観察を示したもので,カ ロライズ加工の場合,表面に Alの浸透層(490 µ)が形成されてい るが,500時間後では破壊されている。クロマイズ加工の場合は Ti を添加したスタビライズド鋼を用いて Cr の浸透層(140 µ)を作っ ているが,これも100時間で少し腐食され,500時間では完全に母材 まで腐食されている。

### 5. 考 察

5.1 腐食の機構について

廃棄物焼却炉の高温腐食は、先に述べたとおり、HCl, Cl<sub>2</sub>による 腐食とアルカリ鉄硫酸塩による腐食がそのおもなものとされている が、われわれが経験した伝熱管の腐食に関する調査結果や今回の実 験結果から腐食機構について考えてみよう。

まず,図 2~4 で示したように,HClを含む合成ガス中で灰が存在
したときは著しく腐食が加速され、ガス相のみの腐食より大きいこ
とは廃棄物焼却炉の高温腐食の特徴と言えよう。この加速された腐
なアルカリ塩が大き
もアルカリ塩が大き
もアルカリ塩が大き
もアルカリ塩が大き
ホービークを示す現象について考えてみると、
(第1段階) 500℃付近で3成分が促進剤として作用し、HCl 腐
食が加速される。(図 6)
(第2段階) 共融点(515℃)に達した際、金属面や灰粒子間を融
液がおおい、HCl の金属面への侵入が阻止され腐食
が低下する。(図 6, 7)

(第3段階) 昇温とともに,溶融塩の蒸発が促され,塩の蒸気と 金属との反応,塩化物の蒸発などで,再びHClとの 反応が加わり,700℃付近まで急激に腐食が進行す る。(SUS 27 の場合,粒界腐食が進む)

(第4段階) 700℃以上ではアルカリ塩中の塩化物は腐食反応と, 高温による塩の揮散により減少し,腐食は減少し, ガスのみによる腐食レベルに至る。(図8)

といった推定ができる。そのほか図6の白金皿での腐食は、図13に 示すような異種金属による電気化学的な腐食と考えられるので、実 際の伝熱管上にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のような電子伝導体である酸化物が多孔質の スポンジ状ネットとして存在し、しかも3成分からなる溶融塩が電 解質として働けば、図13と同様の電池が形成され、上記第3段階の ところでこの電気化学的腐食も同時に起こりうると考えられる。

さらに腐食は、金属表面だけでなく、粒界部に達していることは X線マイクロアナライザによる分析結果からも明らかであり、これ もアルカリ塩が大きく影響していると考えてよい。しかし、実際に は、HCI 以外の SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> および還元性ガスの影響なども加わり、 一段と複雑なものであろう。 5.2 耐食材について 今回の試験では、廃棄物焼却炉の激しい腐食環境を合成腐食媒体 で代表させたが、図 11 の結果のように、特にすぐれた耐食性を示す 材料は見当たらない。材料の選択にあたっては、粒界腐食を生じや すい材料は時間とともに腐食量がかなり増大することが予想される ので避けたほうがよい。表面処理材も500時間で浸透層が破壊され、

89

1058 日 立 評 論

実際に適用する場合問題が残る。

このように、この種の腐食は材料の選定のみでは当面解決できる とは考えられないので、伝熱面の温度を第1の腐食ピークである 500℃以下の所で使用せざるを得ない。

## 6. 結 言

以上,各種廃棄物焼却炉高温伝熱面の金属材について,先づHCl を中心とした腐食性ガスおよびアルカリ鉄硫酸塩による腐食のほ か,数種のアルカリ塩とHClの相互作用による激しい腐食が発生 することを実験で確かめ,焼却炉の腐食機構が複雑なものであるこ とを明らかにした。

燃料として考えた各種廃棄物は多種多様であり、プラスチック廃 棄物の量は年々増加していくので、分別収集などの行政対策による 以外,廃棄物焼却炉の腐食環境が軽減される見込みはない。したがっ て当面、金属材の壁温度を500~400℃以下に下げることが実際的 である。

大形化する各種廃棄物焼却炉では,熱の有効利用を考えるのは当 然で,低温熱回収部の酸腐食や,応力腐食の問題もまた発生しよう。 さらに燃焼ガス通路を構成する耐火材壁においても,高温部では, ガスや飛散灰中のアルカリ成分との反応による損傷や変形が見ら れ,焼却炉における広義の腐食対策は,今後ますます拡大され,重 要視される分野になるであろう。

### 参考文献

- (1) 林,木田,佐々木: 産業公害 Vol.5, No.3 (1969) p.26
- (2) 林,高橋: 火力発電 Vol.21, No.5 (1970) p.1
- (3) 西本,高橋:日立評論 52,326 (昭45-4)
- (4) P. Steller: Energie, Jahrg. 18, Nr. 8 August (1966)p. 355
- (5) Fr. J. Angenend: BWK (1966) Nr. 2 p. 79
- (6) R. Huch: BWK (1966) Nr. 2, p. 76
- (7) K. Faßler: Mitt. VGB Heft 2, April (1968) p. 126



white my man and when the

### 変 調 形 直 流 増 幅 器

直流増幅において,利得の向上,増幅ひずみの低減などの目的で 出力を入力に負帰還することがたびたび行なわれている。また一方, 工業用計測器などにおいては誘導障害除去,雑音低減などの見地か ら入出力のいずれをも接地したい場合があり,この場合,入力側と 出力側とを互いに絶縁する構成とすることが望ましい。

しかし,上記二つの要求を同時に満足せしめようとしても,負帰 還回路が入出力を導電的に接続する構成である以上,前述の要求は 互いに矛盾するものとなる。

本発明は入力側と出力側を互いに絶縁し、しかも負帰還により安定化された直流増幅器を構成するようにしたものである。

図1は本発明の回路図を示すものである。信号源6から図示のよ うな極性の信号直流電圧 Ei がチョッパ7によりその大きさに比例 した振幅の交流電圧に変換され、交流増幅器10により増幅され、出 力変成器11を介して同期整流回路を含む出力回路12により直流に 変換され,負荷13に図示のような極性の出力電圧が現われるものと する。抵抗14に発生する出力電流に比例した電圧は直交変換回路 15により交流に変換されるが,チョッパ16が接点a側に閉じている とき、負帰還変成器17に図示のような極性の電圧が発生する。こ の電圧は抵抗181および182によって分割され,182に生ずる負帰還 された交流電圧  $E_f$  は信号電圧と極性が逆になり、負帰還になる。 また,信号電源電圧の極性が前記のままでチョッパが接点b側に閉 じると正帰還となる。 そこでチョッパ16が接点a側に閉じている とき(この期間を以下b期間とする)チョッパ8を開放し、チョッパ 16が接点b側に閉じているとき(この期間を以下a期間とする)チョ ッパ8を閉じるようにすると等価的に負帰還が行なわれたことにな る。前記動作を図2により説明すれば(a)図において実線は負帰還 された交流電圧,点線は入力直流電圧であり,チョッパ8に加わる電 圧はa期間には $E_i + E_f$ , b期間には $E_i - E_f$ となる。そこでチョッ パ8をa期間にオン、b期間にオフになるよう制御チョッパ8なら びに16を同期させて上述のように制御することにより図2(b)に 示すような波高値が E<sub>i</sub>-E<sub>f</sub> なる方形波電圧をうることができる。

よび誘導障害, 雑音の低減が容易な負帰還増幅器を構成することができる。 (宮本)





2

义

かくして本発明の変調形直流増幅器によれば等価的に負帰還を行 なわしめることができ、しかも入出力側は変成器9および17によっ て直流的に絶縁されているので独立に接地可能となり利得安定化お

90