

【 論 文 】

RDF 燃焼における層内伝熱管腐食

服部隼人*・守富寛*

【要旨】 固形化燃料である RDF を燃料とする流動層燃焼廃棄物発電の長期運転では、RDF 中に含まれるアルカリ成分が付着凝集した熱媒体粒子による、熱交換器部材の化学的あるいは物理的な腐食が懸念されている。本研究では熱交換器部材の腐食メカニズムを明らかにすることを目的として、熱交換器部材の試験片を流動層燃焼条件に 24 時間曝した後、試験片の重量変化、SEM/EDX による表面観察、溶出試験、熱力学平衡計算によって腐食関与物質の特定を行った。結果として、熱交換器部材に SUS310S を用いた場合、空気雰囲気、弱い粒子流動化状態で腐食が進行しやすいこと、腐食要因は炉底砂成分のカルシウムと SUS310S 成分の鉄とクロムの化合物である $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ および CaCr_2O_4 であることを明らかにした。

キーワード：コロージョン、エロージョン、SUS310S、ニクロム

1. 緒 言

近年、国内では埋立処分場の逼迫による最終廃棄物の減容化を目的とした灰溶融処理およびダイオキシン対策のため、廃棄物などの未利用エネルギーの活用を目指した廃棄物発電の処理温度および蒸気条件が高温化しつつある¹⁾。しかしながら、都市ごみなど一般廃棄物にはアルカリや塩素などの腐食成分が含まれ、石炭火力発電と同等の蒸気条件で運転することは困難であり、廃棄物発電の場合は通常 400℃ 以下で熱回収されている。また、不均一な廃棄物から安定に熱を回収する方法として、燃料を均一化しカロリーを向上させることが可能な RDF (ごみ固形化燃料 Refuse Derived Fuel の略) 化が注目されてきた^{2,3)}。ごみの RDF 化は、ごみの持つ未利用エネルギーの有効活用とともに、ごみの回収量が少ない地域でも回収したごみを RDF 化して、広域から 1ヶ所に集めて大規模に発電して高効率化できる利点を有する。ごみを燃料として利用することにより、化石燃料を節減で

きるだけでなく、燃焼炉あるいは集塵装置を通過する際に生成するダイオキシン類のもととなる塩素をカルシウムにより吸収させ無害化できるので、都市ごみをそのまま焼却する施設に比べ環境負荷を低減できる^{4,5)}。また、脱塩により高温熱回収が可能となり高効率発電も期待できる^{2,6)}。

RDF を用いた循環流動層燃焼による発電方式では、RDF 中の塩素化合物による熱交換器腐食を回避するために、熱媒体粒子が循環する外部熱交換器付の循環流動層あるいは内部循環流動層などが採用されている²⁾。しかしながら、RDF 中にはごみ中の塩分由来のナトリウムばかりでなく、前述したように脱臭や脱塩を目的としたカルシウムなどのアルカリ成分が添加されており、ガス状の塩素化合物の多くは排ガスと一緒に排出されるが、一部は塩素・アルカリ化合物として熱媒体粒子の砂に付着あるいは凝集し、循環流動層の燃焼炉と熱交換器の間を循環し、炉壁や熱交換器部材を腐食させる可能性がある⁷⁻⁹⁾。また、ナトリウム、カルシウム、カリウムの塩化物の融点は 750℃ を越えるが、混合塩になると 500℃ まで下がるといわれているために、燃焼場より温度が低くなる伝熱管部分でも溶融付着する可能性がある⁷⁾。発電効率の向上および長期連続運転にはこの腐食現象の解明が必須である。また、固体燃料を対象とした流動層燃焼発電では物理的な伝熱管の摩耗腐食も問題となる。

既往の腐食の研究をまとめると、Ni-Cr-Mo 合金の高

原稿受付 2008.7.17 原稿受理 2009.2.9

* 岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻
連絡先：〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻
守富 寛

E-mail: moritomi@gifu-u.ac.jp

温腐食に及ぼす雰囲気中の HCl の影響¹⁰⁾、高温腐食環境における炭素鋼酸化皮膜の機械的性質¹¹⁾、高温塩素含有雰囲気における合金の耐食性に及ぼす影響¹²⁾、ステンレス鋼のすきま腐食抑制機構に対する検討¹³⁾、塩化物および硫酸塩系溶融塩とガスによる複合腐食^{7,8)}、アルカリ腐食、酸 (HCl や H₂SO₄ など) およびアルカリ (NaOH など) による溶液腐食、温度変動下での酸腐食、露点腐食、すきま腐食などがあげられる¹⁴⁻¹⁸⁾。その対策例として、高クロム耐熱鋳鋼の使用や鋼中ニッケル含有量の適正化、肉盛や溶射などによる耐食合金コーティング、排ガス温度や流速等の設定、ボイラ負荷の安定化などの対策が検討されている。

本研究では、試験片として実際に廃棄物発電ボイラなどに使用されている耐食性合金である SUS310S と、比較試験片としてニクロムの 2 種類で実験を行った。ニッケルは塩素ガスとの反応性が低く、クロムを添加することで耐腐食性に優れることから⁸⁾、SUS310S (クロム 25%、ニッケル 20%、鉄 55%) と同程度のクロムを含むニクロム (クロム 20%、ニッケル 80%) を比較試験片とした。また化学的腐食であるコロージョンに物理的腐食のエロージョンが加わった場合の腐食進行の程度を明らかにすることを目的として、ガス雰囲気、流動化速度、材料組成の影響を実験と熱力学平衡計算の両面から検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の模式図を図 1 に示す。反応管は内径 40 mm、高さ 800 mm の石英製円筒であり、均一に流動化させるために石英の焼結板を反応管下部から 100 mm の部分に設置した。熱媒体粒子として実際の焼却炉の底から回収した砂 (以下炉底砂とする) を使用した。なお本論文での炉底砂とはフレッシュな流動媒体 (砂) に

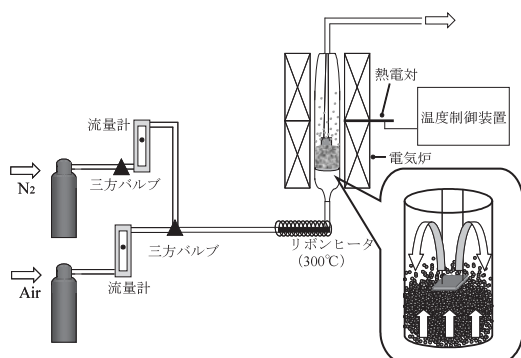


図1 流動層試験装置図

表1 実験条件

試験片	雰囲気ガス	流量 (L/min) = u/u_{mf}
SUS310S	N ₂	2.2, 4.3, 8.5=1, 2, 4
	Air	2.2, 4.3, 6.5=1, 2, 3
ニクロム	N ₂	2.2, 4.3, 8.5=1, 2, 4
	Air	2.2, 4.3, 6.5=1, 2, 3

RDF の焼却灰がコーティング付着あるいは増粒してきたものを意味する。また、試験片に孔をあけ SUS304 の針金を通して固定し、試験片の位置は層高 70 mm 程度の炉底砂表面の静止層に平行で接するように設置し、流動化時は層内に埋まるように調整した。雰囲気ガスを流量計 (KOFLOC RK-1250) により一定供給し、反応管手前でリボンヒータを用いて 300℃ 付近まで予備加熱を行った。反応管は電気炉で加熱し、150℃/min で 750℃ まで昇温し 24 時間保持した。流量などの実験条件は表 1 に示す。なお、用いた窒素および空気は、それぞれ市販のボンベおよび乾燥機とシリカゲル層を通した乾燥空気を用いることにより、水分のない条件とした。

2.2 流動媒体および試験片

流動媒体としてフレッシュな砂 (SiO₂ 95wt%, Al₂O₃ 5wt%) あるいは炉底砂を 50 g 使用した。実験に供した 24 時間後の試験片への炉底砂成分の付着および反応による腐食進行の評価を行うために、実験前の炉底砂の表面元素質量濃度を SEM/EDX (Hitachi S-4300, Horiba EMAX EX-220) により測定した結果を表 2 に示す。アルカリ系元素はナトリウムが 2wt%, カリウムは 1wt% 以下、カルシウムは 23wt% であり、塩素は 5wt%, 鉄は 2wt% である。平均粒径は 500~900 μm である。

試験片に用いた SUS310S とニクロム (いずれも Nilaco 製) の組成はそれぞれ、SUS310S 中のクロムが 25%、

表2 炉底砂の表面元素質量濃度

元素	質量濃度 (wt%)
O	44.24
C	8.81
Cl	4.99
S	1.15
P	1.06
Ca	23.45
Si	5.63
Al	3.96
Na	2.50
Fe	1.53
Mg	1.37
Ti	0.99
K	0.33

ニッケルが20%、残りが鉄であり、ニクロムは鉄をほとんど含まず、クロム成分が20%で残りの80%がニッケルである。厚さ1 mmのSUS310Sとニクロム板を15×15 mm角にカットして用いた。重さは平均でそれぞれSUS310Sが1.65 g、ニクロムが1.85 gであった。

2.3 評価方法および分析方法

流動層実験における評価方法を図2に示す。同一条件で2回以上実験を行いそれらの値の平均値で評価した。実験終了後の試験片表面にブローブラシで空気を3回以上吹きかけてから、試験片の重量変化を測り、酸化および付着成分による表面反応の有無について評価した。フレッシュな砂を用いて酸化および物理的な付着の影響、炉底砂により炉底砂成分の物理的および化学的付着の影響について検討した。その後、2つ試験片のうちのひとつはSEM/EDXで表面観察および元素質量濃度を測定し、付着あるいは剥離した試験片の表面化学組成を調べることで、腐食の関与元素を特定した。SEM/EDX分析において加速電圧は20 kV、エミッションは10 μ Aとし、倍率は50倍から300倍で撮影した。もうひとつの試験片は実験後の溶出試験に供した。溶出試験の酸として硝酸と王水を用いて2段階に分けて行った。硝酸は酸化力があり、鉄、ニッケル、クロムなどと酸化物を形成し溶解が一部抑制されるが、王水の場合は王水に含まれる塩酸の効果で酸化物の形成が抑制されるため硝酸よりも溶解が進むことから、硝酸は炉底砂の付着物成分および一部の試験片と炉底砂との界面腐食部分の成分、王水では硝酸で溶出しなかった試験片と炉底砂の界面腐食部分の成分の特定化が期待できる。溶出方法は(1+15)N硝酸50 mLに1時間浸水させた後の重量変化量を測定し、さらに王水10 mL+純水40 mLに1時間浸水させた後の重量変化量を測定した。酸処理による重量変化量は実験前の重量を基準として、硝酸処理および王水

処理後の値とした。溶出試験終了後のろ液はICP発光分光分析装置(Japan Electronic JICP-PS-1000UV-AT)で分析し、各元素の溶出量を測定した。また、試験片およびろ過後の固体残渣の表面をSEM/EDXにより分析し、表面元素質量濃度の変化を測定した。ここでの固体残渣とは、溶出試験中に剥離し試験後に溶けずに残った固体成分である。以上の溶出試験による各元素の溶出量、溶出試験後の試験片の表面元素質量濃度、またろ過後の固体残渣の表面元素質量濃度の測定により、付着および腐食関与元素を特定化することとした。さらに、実験の信頼性および付着腐食関与成分の組成を確認するために、液相や溶融スラグのデータベースを有するFactSage5.5を用いて熱力学平衡計算を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ブランク実験

実験に供する前のSUS310Sとニクロムの試験片を、24時間の酸処理したときの溶出量と重量変化量は、炉底砂を用いた場合に比べてほとんど無視できる。また、塩素やカルシウムをほとんど含まないフレッシュな砂を用いて、空気条件で生成する試験片表面の酸化被膜の重量増加量およびその被膜による摩耗抑制効果を調べたところ、重量変化はほとんどなく、酸による溶出量も炉底砂を用いた場合より桁違いに少ないため無視できると判断し、補正は行わないことにした。

3.2 重量変化

今回用いた反応管で750°Cにおける最小流動化速度 u_{mf} (固定層の状態からガス流速を増加させ、すべての粒子がガスに支えられ浮遊する状態を流動化状態と呼び、その流動化を保つことのできる最小の流速を最小流動化速度と呼ぶこととする)は、体積流量でほぼ2.2 L/minであり、4.3 L/minは $u/u_{mf}=2$ に相当する。また、予備実験として行った固定層でも、窒素ガスを流したときの溶出試験による重量減少が流動層実験($u/u_{mf}=1$)の7割程度と、腐食性を持った炉底砂により腐食が進行することを確認しており、以下では炉底砂の流動化による影響について述べる。

流動層実験による重量変化の結果を図3に示す。実験を始める前は流動層実験では化学的腐食(コロージョン)作用に加えて物理的摩耗(エロージョン)作用が加わるため、腐食がより進行し重量が減少すると予測したが、炉底砂を用いた場合はほとんどの条件で重量は増加した。このことは、炉底砂が試験片に接触するとき、物理的衝突による試験片磨耗よりも試験片への付着が支配

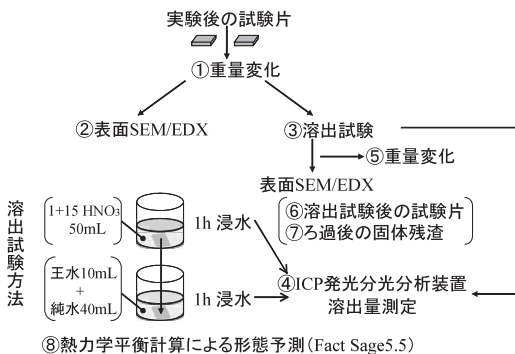


図2 流動層実験における評価方法

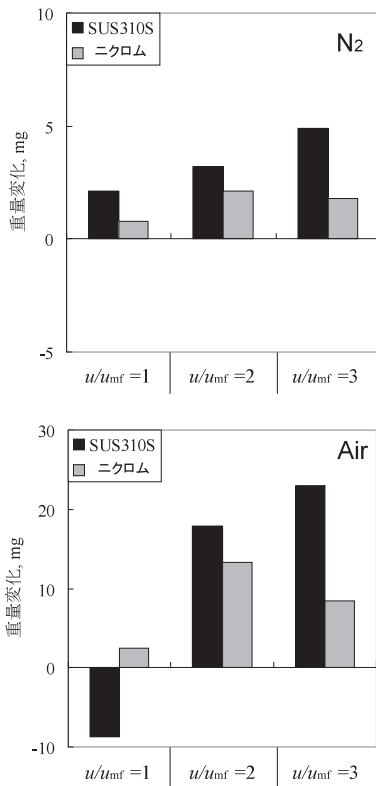


図3 流動層実験における重量変化

し、炉底砂の付着速度の方が試験片からの付着物の脱離速度より大きいことを意味する。ただし、試験片が SUS310S で空気 $u/u_{mf}=1$ の条件のときに重量が減少しているが、この条件では試験片表面に生成した付着物が剥離していることから、試験片からの付着物の脱離速度が大きいといえる。次に、窒素と空気を比較すると、空気条件の方が重量増加量は多く、酸化雰囲気は試験片表面への炉底砂の付着を促進する。試験片の種類別に比較すると、試験片が SUS310S の場合は剥離が見られた空気 $u/u_{mf}=1$ の条件のとき以外は、窒素条件でも空気条件でも流量増加に伴い重量増加量も大きくなる。ニクロムの場合は窒素条件でも空気条件でも流量が $u/u_{mf}=2$ のときに重量増加量は最大となる。また SUS310S の方がニクロムより重量増加量は大きく、さらに空気条件のほうが窒素条件より大きい。

図4に示す試験片表面の元素質量濃度については、EDXで測定可能な元素のうち炉底砂および試験片の主成分であるカルシウム、クロム、鉄、ニッケルおよび塩素に注目した。図中の質量濃度は測定した全元素質量濃度を100%とした値である。まず図4(a)から、窒素条件では、図3の流量増加に伴い重量増加が大きい場合に、

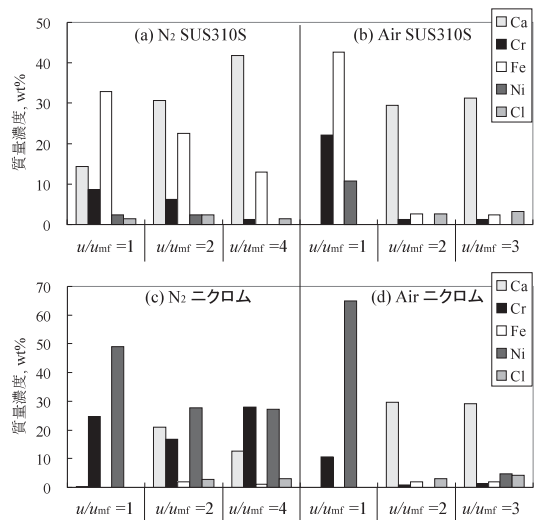


図4 流動層実験後の試験片表面元素組成濃度

炉底砂成分のカルシウム元素質量濃度が増加し、試験片成分であるクロム、鉄、ニッケルが減少する傾向にある。この結果から重量増加の要因は炉底砂の主成分であるカルシウムの付着効果強いことがわかる。図4(b)からは空気条件では付着物が剥離する条件以外では窒素条件と同じように重量増加の要因が炉底砂成分のカルシウム付着であること、また試験片を構成する金属成分がほとんど存在しないことから、図3の重量増加の要因となる炉底砂の付着は空気条件の方が強いといえる。剥離が見られた $u/u_{mf}=1$ 条件は、カルシウムが存在せず、クロム、鉄、ニッケルの SUS310S 成分のみであることから、炉底砂の付着後のコロージョンにより腐食が進み、炉底砂由来の付着物とともに試験片の一部が剥離したものと判断できる。次に試験片にニクロムを用いた場合、図4(c)と(d)から、いずれの条件も図3の重量増加量が大きい条件でカルシウムの割合が大きく、SUS310Sの結果と類似する傾向にある。

炉底砂に含まれていた5wt%の塩素は、ガス雰囲気に関わらず、炉底砂が多く付着する $u/u_{mf}=2$ 以上では試験片表面に約3wt%存在するのに対し、 $u/u_{mf}=1$ では剥離した条件を含め1wt%以下であることから、カルシウムの一部が塩化カルシウムとして溶融付着し、腐食に関与したと考えられる。

EDX分析から試験片表面と断面方向の分析を行ったが、本実験条件範囲では付着物量が少なく、分析で判断することができなかったため、参考までに腐食進行を加速させた SUS310S、750℃ $u/u_{mf}=6$ (空気、13 L/min + 1% HCl 99% N₂, 0.5 L/min) のときの EPMA と EDX 結

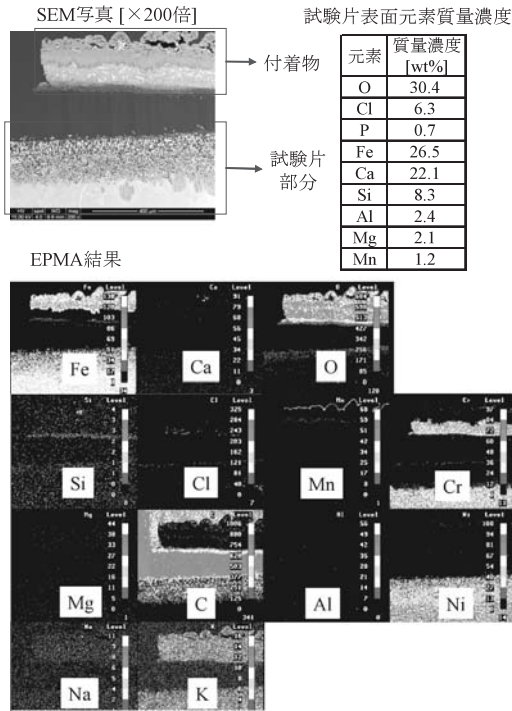


図5 EPMA分析結果 (SUS310S, 750°C $u/u_{mf}=6$ (空気, 13 L/min + 1% HCl 99% N₂, 0.5 L/min))

果を図5に示す。EPMAの結果でカルシウムが少ないのは試験片切断時に付着物が剥離したためであり、剥離のない場合のEDXの結果からは、試験片表面にカルシウムが22wt%存在していることがわかった。両結果より、定性的には試験片付着物成分はカルシウム、鉄、クロム、酸素であることはわかるが、定量的に腐食進行の比較することは難しいと判断し、溶融試験による評価を行った。

3.3 溶出試験

表1で示した条件で溶出した元素をICP発光分光分析装置で測定したときの、各元素の溶出液中濃度で定義した溶出量を、図6に示す。特徴的なのは図6(b)であり、母材の金属成分は硝酸ではほとんど溶出しないのに、剥離したSUS310Sの空気、 $u/u_{mf}=1$ の条件の試験片の溶出では、構成成分のニッケルと鉄の溶出量が非常に大きく、試験片と炉底砂を含む界面で腐食が進行していることがわかる。剥離のない条件では硝酸によりカルシウムはわずかに溶出するが、王水ではほとんど溶出せず試験片表面上にカルシウム化合物が付着していたことがわかる。そのカルシウムの付着は、図6(a)と(b)からSUS310Sでは空気条件のほうが窒素条件より溶出量の

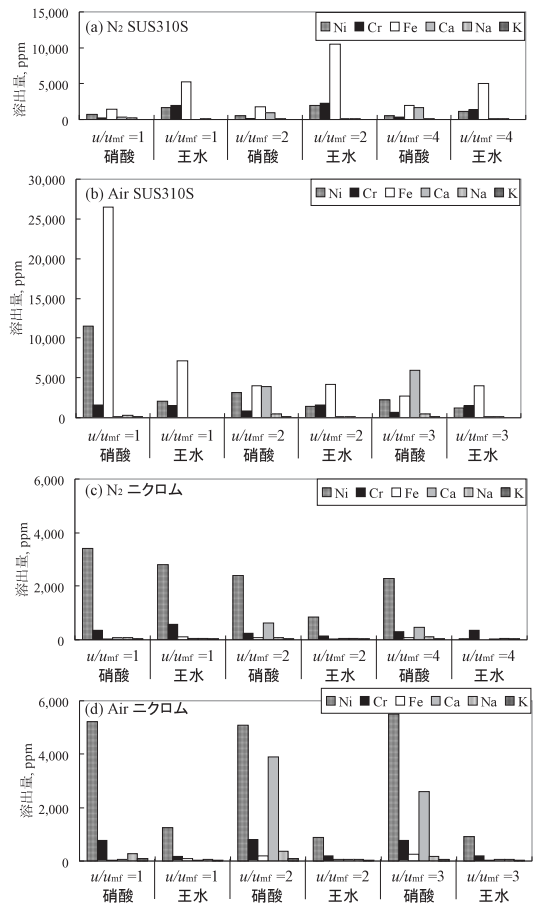


図6 流動層実験における酸処理後の溶出量

多いカルシウム化合物が重量増加の要因となることを裏付けている。図6(a)と(c)の窒素条件と図6(b)と(d)の空気条件を比較すると、空気条件のほうが溶出量は大きく、特に硝酸による鉄やニッケルの溶出量が2倍近くあることから、空気条件のほうが腐食は進行するといえる。図6(a)と(b)のSUS310Sと図6(c)と(d)のニクロムの結果から、SUS310Sでは試験片の主成分である鉄が、またニクロムではニッケルが多く溶出することがわかる。さらに溶出試験後の重量変化量を図7に示す。まず、図6(a)と(c)の窒素条件と図6(b)と(d)の空気条件では、試験片によらず空気条件の方が重量変化量は大きいことがわかる。重量増加の要因となる炉底砂のカルシウム成分と試験片の金属成分が硝酸により溶出するため、試験片の重量は減少している。特に図6(b)のSUS310S、空気条件の $u/u_{mf}=1$ は他の条件と比較して3倍以上の重量減少であり、最も腐食が進行していると判断できる。図7の王水溶出試験後の重量減少結果は、図6の溶出量

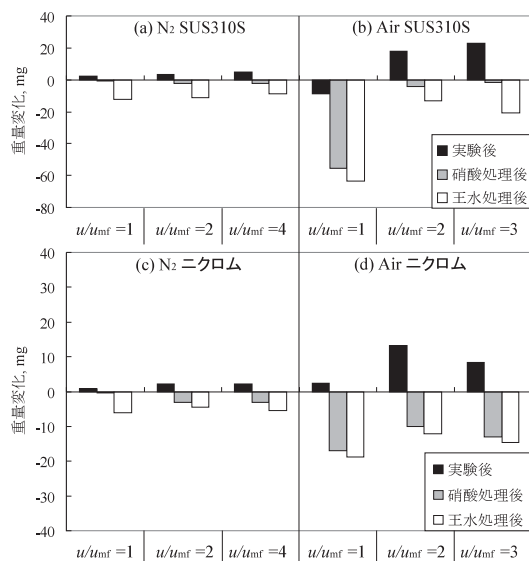


図7 流動層実験における溶出試験での重量変化

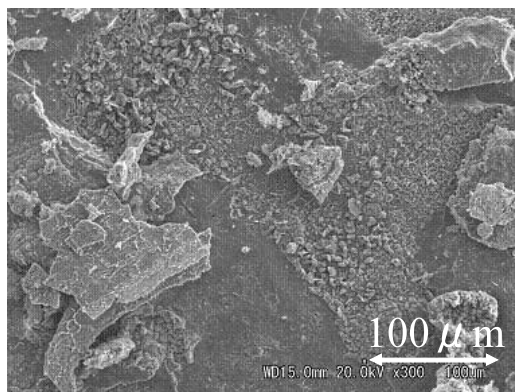
の結果と同様の傾向であり、窒素条件より空気条件の方が、またニクロムより SUS310S の方が腐食の進行が大きいと判断される。

3.4 溶出試験後の試験片および剥離成分分析

溶出試験後の試験片表面の元素質量濃度を SEM/EDX で測定した。溶出試験後の試験片は、すでに炉底砂の付着物および試験片と炉底砂の界面腐食部分が溶出しているため、試験片の母材成分が、主に EDX により測定されていることになる。しかし、図8に示す溶出試験前後の SEM 写真と EDX の結果から、最も腐食が進行する条件 (SUS310S, 空気, $u/u_{mf}=1$) では、溶出試験後に高濃度の鉄が表面に塊として存在し、それ以外の部分には高濃度のクロムが存在することから、溶出しきれない部分が溶出量に影響を与えている可能性もある。図6より、鉄とニッケルの溶出量は剥離が起きない条件より大きいことから、SUS310S, 空気, $u/u_{mf}=1$ の条件で腐食がかなり進行することがわかる。固体残渣表面の元素質量濃度の結果からも、クロムを主とする部分と鉄を主とする部分に分かれていることが確認された。この結果と前述の試験片表面の塊の分析結果を考えると、試験片表面のクロムと鉄を主とした化合物が、剥離または腐食進行に強く影響を及ぼすと考えられる。

以上の結果から、腐食進行度は空気条件で試験片が SUS310S の時に大きいこと、クロムと鉄を主とした化合物が剥離または腐食進行に影響を及ぼすことが示唆された。

溶出試験前



溶出試験後

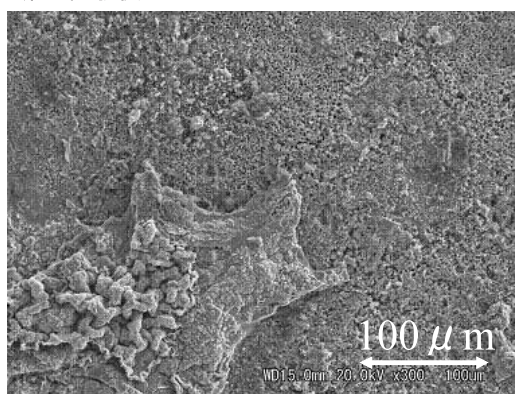


図8 溶出試験前後の SEM 写真 (SUS310S, Air $u/u_{mf}=1$)

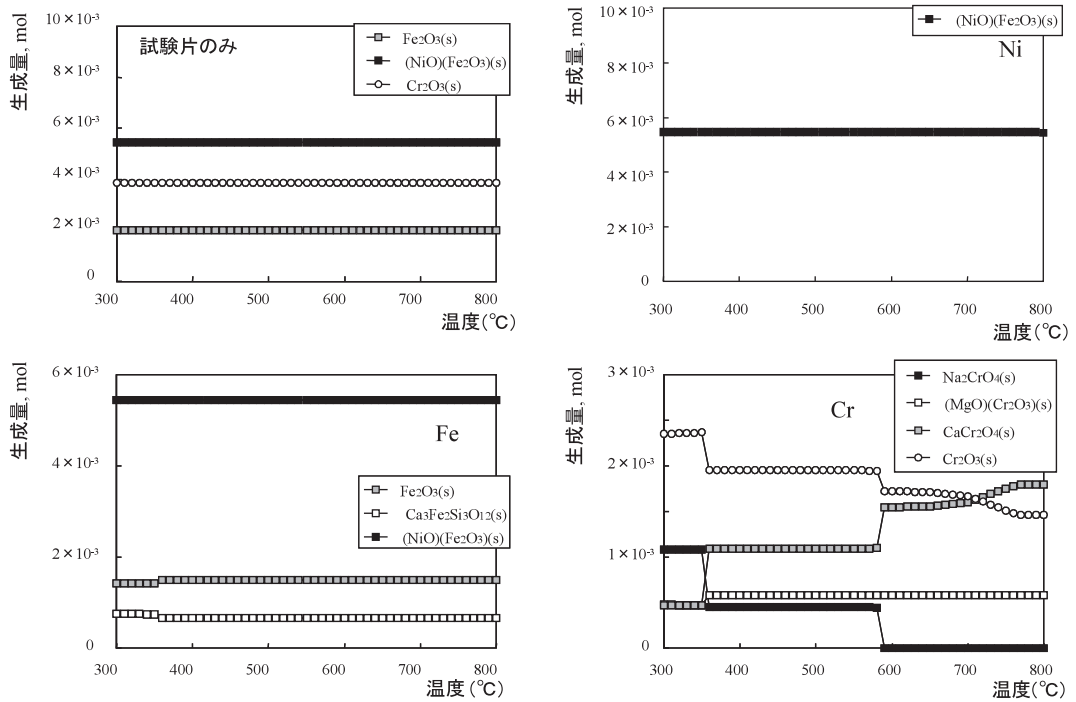
3.5 熱力学平衡計算

実験結果から腐食進行にはクロムや鉄が影響すると考えられるので、熱力学平衡計算ソフト FactSage5.5 を用いて腐食関与物質の形態を検討した。計算には実験に用いた試験片および炉底砂の元素分析値を用いた。計算条件を表3に示す。

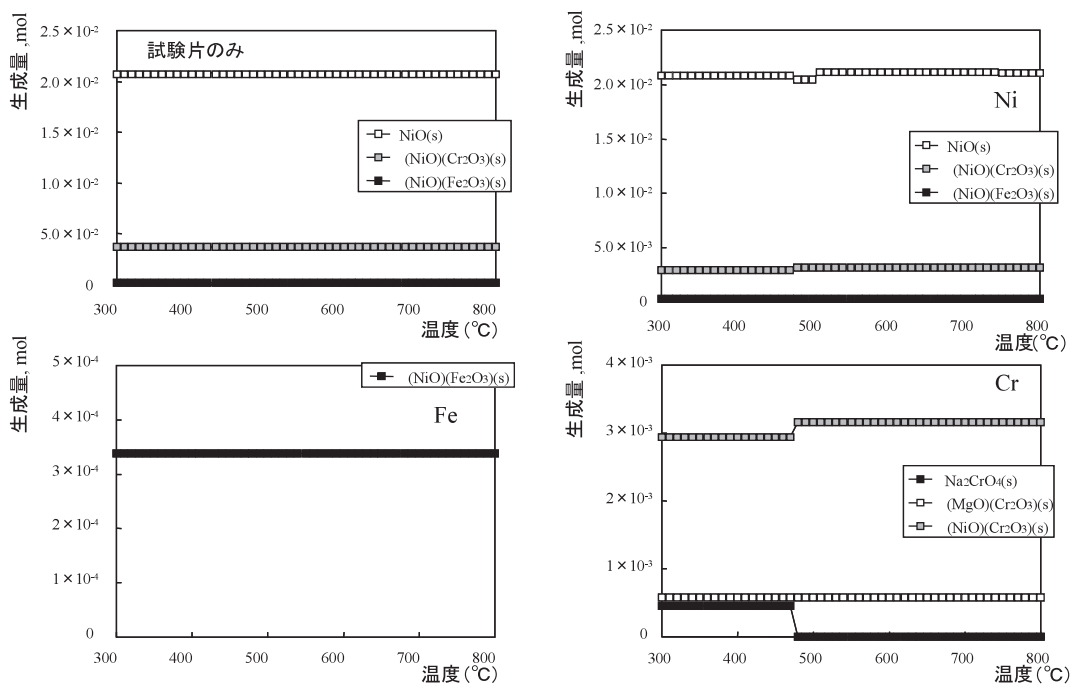
表3 FactSage5.5 に用いた計算条件

試験片 (mol)							
雰囲気ガス	N ₂ +O ₂	10.00+2.000					
試験片	Nichrome	Ni	0.002459	Cr	0.007471	Fe	0.0003312
	SUS310S	Ni	0.005452	Cr	0.007692	Fe	0.01490
炉底砂 (g)							
N ₂	10.00	Ca	0.02521	Fe	0.00192		
O ₂	2.000	Si	0.00798	Mg	0.00141		
Cl	0.01341	Na	0.00599				
P	0.00111	Al	0.00441				
S	0.00099	K	0.00272				

300°C ~ 800°C
1 atm



(a) SUS310S の結果



(b) ニクロムの結果

図9 空気条件における熱力学平衡計算結果

空気条件における SUS310S およびニクロムの熱力学平衡計算結果をそれぞれ図 9(a) と (b) に示す。図中の (s) は固体 (solid) を意味する。ここでは上述の実験結果に基づき、主に鉄、ニッケル、クロムの 3 成分の化合物形態に着目した。図 9(a) と (b) の左上の図は試験片のみのブランクの結果であり、温度により組成は変化しないことがわかる。図 9(a) より SUS310S の主成分は (NiO) (Fe₂O₃)、Cr₂O₃、Fe₂O₃ であり、図 9(b) よりニクロムの主成分は NiO および (NiO) (Cr₂O₃) であり、わずかに (NiO) (Fe₂O₃) が安定に存在することがわかる。すなわち、この条件下では試験片成分自体には変化はなく、炉底砂の成分が試験片の腐食に影響を与えていることになる。そこで、試験片に炉底砂を加えた熱力学平衡計算結果を試験片単体で計算した結果と比較した。

図 9(a) の SUS310S では炉底砂成分を加味しても、ニッケル系の化合物は (NiO) (Fe₂O₃) のみであり変化は見られない。鉄系の化合物は (NiO) (Fe₂O₃)、Fe₂O₃ 以外に Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ が存在する。(NiO) (Fe₂O₃) 量は 5.5×10^{-3} mol で一定であるが、Fe₂O₃ 量は 2×10^{-3} mol から 1.5×10^{-3} mol へ減少しており、試験片の Fe₂O₃ が炉底砂成分のカルシウム、ケイ素と反応し Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ を生成することがわかる。すなわち、試験片表面と炉底砂の反応により生成する Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ が腐食原因のひとつと考えられる。またクロムは炉底砂と反応することで Na₂CrO₄、(MgO) (Cr₂O₃)、CaCr₂O₄¹⁹⁾ を生成する。このうち、CaCr₂O₄ は 580℃ 付近から Cr₂O₃ 量の減少に伴って生成している。鉄系化合物と同様、CaCr₂O₄ も腐食原因のひとつと考えられる。加えて、耐腐食機能を有する Cr₂O₃ の酸化皮膜が破れ、Cr₂O₃ 量が減少することも腐食進行の要因となる可能性もある。以上から、炉底砂の主成分であるカルシウムが SUS310S 成分の鉄とクロムの化合物である Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ および CaCr₂O₄ が表面で形成され、これらの化合物が剥離または腐食に影響すると推測でき、カルシウム、鉄、クロム、酸素、ケイ素に関する EPMA と EDX の結果 (図 5 の EDX 分析より試験片表面に約 8wt%) とよく一致する。なお、Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ および CaCr₂O₄ については、EPMA 分析を行った図 5 と同じ条件での腐食実験後の試験片および炉底砂を XRD 分析したところ、試験片では明確なピークを検出できなかったが、炉底砂ではピークを検出でき、平衡計算で予測した Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ および CaCr₂O₄ の存在を確認した。

さらに、塩素は 750℃ 付近では NaCl と KCl の熔融塩で存在し、その他に固体の KCaCl₃ とガスでも存在する。EPMA と EDX の実験結果から塩素の効果は小さいことを確認しており、塩素は直接試験片成分と反応するよ

りも、熔融塩として存在することで試験片への炉底砂成分の付着を促進すると判断できる。

ニクロムの図 9(b) からは、ニッケル系は NiO、(NiO) (Cr₂O₃) および (NiO) (Fe₂O₃) として存在し、温度の影響は受けない。鉄も (NiO) (Fe₂O₃) として存在し、温度による変化はほとんどない。さらにクロムも SUS310S と同様、Na₂CrO₄、(MgO) (Cr₂O₃) などは生成しているものの CaCr₂O₄ は生成せず、炉底砂の主成分であるカルシウムとの反応は起こっていない。この原因は、SUS310S 中のクロムは Cr₂O₃ として存在するが、ニッケルリッチのニクロム中でのクロムは、(NiO) (Cr₂O₃) として安定に存在するためと考えられる。すなわち、(NiO) (Cr₂O₃) > (CaO) (Cr₂O₃) > (Cr₂O₃) の順で安定であり、ニクロムは SUS310S よりカルシウムと反応しないと推測できる。

窒素条件では鉄が Fe₂O₃ ではなく固体の Fe として、またクロムは Cr₂O₃ ではなく CrN として存在するが、空気条件で存在した CaCr₂O₄ は 1 桁低く、腐食は進行しにくいと考えられる。

以上の結果から、腐食関連物質は炉底砂のカルシウムと SUS310S 成分の鉄とクロムの化合物である Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ および CaCr₂O₄ が生成し、カルシウムを含む炉底砂成分が腐食進行に影響する可能性が高いことを明らかにした。

4. 結 言

- (1) 腐食実験からは、RDF 流動層燃焼発電ボイラの熱交換器部材に SUS310S を用いた場合、カルシウム化合物を多く含む炉底砂は酸化雰囲気、弱い粒子流動化状態で腐食が進行しやすい。
- (2) 熱力学平衡計算結果からは、腐食要因が炉底砂成分のカルシウムと SUS310S 成分の鉄とクロムが反応して生成する Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ および CaCr₂O₄ である可能性が高い。
- (3) 塩素は試験片と炉底砂成分の界面近傍ではアルカリ熔融塩として存在し、炉底砂成分の試験片への付着を促進する。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝：廃棄物処理におけるダイオキシン対策をめぐる最近の動向、廃棄物学会誌、第 8 巻、第 4 号、pp. 265-278 (1997)
- 2) 近藤元博、浜井満彦、山口正隆、森 滋勝：廃棄物固体燃料の内部循環型流動層燃焼におけるダイオキシン類の排出特性、化学工学論文集、第 25 巻、第 6 号、pp. 921-927 (1999)

- 3) 柳野秀明, 成瀬一郎: 都市ごみ固形燃料の燃焼および脱塩挙動, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 387-389 (1999)
- 4) 近藤元博, 浜井満彦, 山口正隆, 森 滋勝: 流動層燃焼ボイラにおける RDF と石炭の混合燃焼による燃焼特性に関するプラント試験, 化学工学論文集, 第25巻, 第6号, pp. 914-919 (1999)
- 5) 劉 貴慶, 山崎量平, 羽田野重信, 藤間幸久, 森 重勝: 円筒型 RDF 単一粒子の燃焼に関する研究, 化学工学論文集, 第25巻, 第1号, pp. 79-83 (1999)
- 6) 朴 桂林, 青野 滋, 近藤元博, 山口正隆, 山崎量平, 藤間幸久, 森 重勝: RDF 流動層燃焼特性, 化学工学論文集, 第25巻, 第4号, pp. 624-628 (1999)
- 7) 吉葉正行: 廃棄物処理プラントにおける金属系高温部材の複合腐食問題と対策, 廃棄物学会誌, 第13巻, 第1号, pp. 38-46 (2002)
- 8) 川原雄三: 高効率廃棄物発電ボイラ用高温耐食材料と耐食コーティングの開発, まてりあ, 第41巻, 第3号, pp. 190-198 (2002)
- 9) A. Sato, H. Takahashi and M. Yoshiba: Micro-area Analysis of the Corrosion Products Formed on Alloy 825 Exposed to Simulated Waste Incineration Boiler Conditions: Materials Science Forum, Vol. 522-523, pp. 87-92 (2006)
- 10) 大島康弘, 福本倫久, 佐藤芳幸, 原 基: 溶融 NaCl-KCl-Na₂SO₄ 塗布下における Ni-Cr-Mo 合金の高温腐食に及ぼす雰囲気中の HCl の影響, 材料と環境, 第53巻, 第9号, pp. 451-458 (2004)
- 11) 磯本良則, 向井康博, 津村敏則: 高温腐食環境における炭素鋼酸化皮膜の機械的性質の検討, 材料と環境, 第53巻, 第2号, pp. 76-82 (2004)
- 12) 野口 学, 松岡 慶, 阪本英之, 植田茂紀, 澤田義行: 高温塩素含有雰囲気における Ni 基铸造合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響, 材料と環境, 第54巻, 第5号, pp. 218-224 (2005)
- 13) 鷲頭直樹, 片田康行: N 添加によるステンレス鋼のすきま腐食抑制機構に対する検討, 材料と環境, 第55巻, 第2号, pp. 70-74 (2006)
- 14) L. Xuefeng: Corrosion Behaviours of Two Nickel-based Coatings in H₂S-containing Environments, Surface and Coatings Technology, Vol. 183, No. 2-3, pp. 212-215 (2004)
- 15) R. Norling, A. Nafari and A. Nylund: Erosion - corrosion of Fe- and Ni-based Tubes and Coatings in a Fluidized Bed Test Rig during Exposure to HCl- and SO₂-containing Atmospheres, Wear, Vol. 258, No. 9, pp. 1379-1383 (2005)
- 16) Q. Zhang, R. Wang, M. Kato and K. Nakasa: Observation by Atomic Force Microscope of Corrosion Product during Pitting Corrosion on SUS304 Stainless Steel, Scripta Materialia, Vol. 52, No. 3, pp. 227-230 (2005)
- 17) S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith and S. J. Patel: Research and Improvement on Structure Stability and Corrosion Resistance of Nickel-base Superalloy INCONEL Alloy 740, Materials and Design, Vol. 27, No. 10, pp. 1120-1127 (2006)
- 18) S. Srikantha, B. Ravikumar, S. K. Das, K. Gopalakrishnaa, K. Nandakumar and P. Vijayan: Analysis of Failures in Boiler Tubes Due to Fireside Corrosion in a Waste Heat Recovery Boiler, Engineering Failure Analysis, Vol. 10, No. 1, pp. 59-66 (2003)
- 19) K. Lundholm: Fate of Cu, Cr, As and Some Other Trace Elements during Combustion of Recovered Waste Fuels, Thesis of Umeå University (2007)

Heat Exchanger Tube Corrosion in RDF Combustion Boiler

Hayato Hattori* and Hiroshi Moritomi*

* Environmental and Renewable Energy System, Graduate School of Engineering, Gifu University

† Correspondence should be addressed to Hayato Hattori : (1-1 Yanagido, Gifu 501-1193 Japan)

Abstract

In long-term operation of a fluidized bed RDF combustion boiler, gas phase chlorine compounds are exhausted together with the other flue gas, and solid and liquid phase chlorine compounds with alkali compounds are circulated with bed particles, which are deposited to the heat exchanger tube, and can possibly cause the tube corrosion. The objective in this study is to clear the mechanism of the corrosion with alkali-chlorine compounds when the erosion results from collision of bed particles. The degree of corrosion was measured by the weight loss of a small sample of heat exchanger material, surface observation of the SEM/EDX, and the acid solubility. The results revealed that the tube corrosion is more likely to progress when weak erosion occurs in the ambient air conditions. Stainless steel like SUS310S is more preceded than nichrome. Thermodynamic equilibrium calculation results suggested that Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ and CaCr₂O₄ are possible calcium components as a cause of heat exchanger tube corrosion.

Key words : corrosion, erosion, SUS310S, nichrome