

廃棄物発電ボイラ過熱管用耐熱鋼の高温腐食

古垣孝志¹⁾ 高橋広光²⁾ 林 重成^{**}

1. はじめに

温室効果ガス排出量の削減の観点から、化石燃料による火力発電の利用抑制が求められており、中でも再生可能エネルギーとしてのバイオマス発電や廃棄物発電の果たす役割に対する期待は大きい。近年の一般廃棄物処理施設における発電効率は図1に示すように1980年代から2000年代にかけて向上しているものの、発電効率は20%前後であり、高くても25%程度である⁽¹⁾。火力発電では蒸気温度が600°Cを超えるプラントが実用化されており、さらに先進超々臨界圧火力発電(A-USC: Advanced Ultra Super Critical)における蒸気温度は700°C以上とされており、その発電効率は50%近くに達する⁽²⁾。これは、廃棄物発電においては蒸気温度450°Cのプラントが運転されたものの、火力発電と比べて大幅

に蒸気温度が低いことが理由である。廃棄物発電プラントの発電効率向上のためには蒸気温度の高温化が必要であるが、ボイラの過熱管の高温腐食が問題となっている。そこで本報告では廃棄物発電プラントにおけるボイラ過熱管の高温腐食について当社の取り組みを解説する。

2. 廃棄物発電プラントの特徴と過熱管の高温腐食

ストーカ式焼却炉の処理フローの一例を図2に示す⁽³⁾。ピットに投入されたごみを焼却炉で燃焼し、その際に発生する高温の排ガスからボイラおよびエコノマイザなどで熱を回収して蒸気を発生させ、蒸気タービンで発電する。一方、熱回収された排ガスは除塵や脱硝などの工程を経て無害化された後に大気へ放出される。廃棄物を焼却することで廃棄物由来の成分を含んだ排ガスと飛灰が発生し、それらの成分がボイラ水管に付着すると、伝熱を阻害するのみならず、ボイラ水管の高温腐食を加速させる場合がある。ボイラ水管のうち過熱水蒸気を得る過熱管は、HCl, SO_x, H₂O, Cl₂, O₂などを含む高温の排ガスに曝されるとともに、アルカリ金属塩化物や重金属化合物などを含む燃焼灰が管表面に付着するため、その高温腐食環境は複雑且つ過酷である。廃棄物発電プラントにおける炭素鋼管腐食速度の温度依存性を図3に示す⁽⁴⁾。管壁温度が320°Cまでは腐食速度が小さいが、それ以上になると管表面への燃焼灰付着によって腐食が激しくなる。このため、蒸気温度が高い部位の過熱管にはSUS310Sなどの耐熱鋼が用いられており、さらに腐食が激しい場合にはNi基合金などを被覆することで水管を保護している。しかしながら、さらなる蒸気温度高温化や長寿命化を達成するためには必ずしも十分ではないため、過熱管の高温腐食挙動を明らか

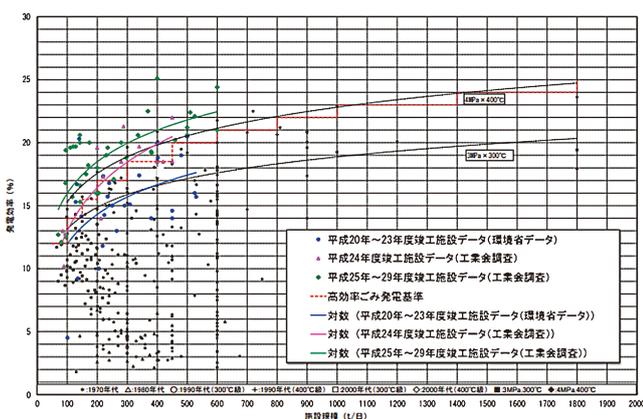


図1 発電効率の変遷⁽¹⁾。(オンラインカラー)

* 株式会社タクマ 技術センター装置技術部熱装置技術課; 1) 主幹 2) 課長(〒660-0806 尼崎市金楽寺町 2-2-33)

** 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門; 教授

High Temperature Corrosion of Heat-resistant Steel for Superheater Tubes in a Waste-to-energy Boiler; Takashi Furugaki*, Hiromitsu Takahashi* and Shigenari Hayashi** (*Mechanical design & Engineering Department, Takuma CO., LTD, Amagasaki. **Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: high temperature corrosion, boiler, superheater, heat-resistant steel, Cr-rich oxide scale, breakdown, temperature gradient

2023年10月30日受理[doi:10.2320/materia.63.166]

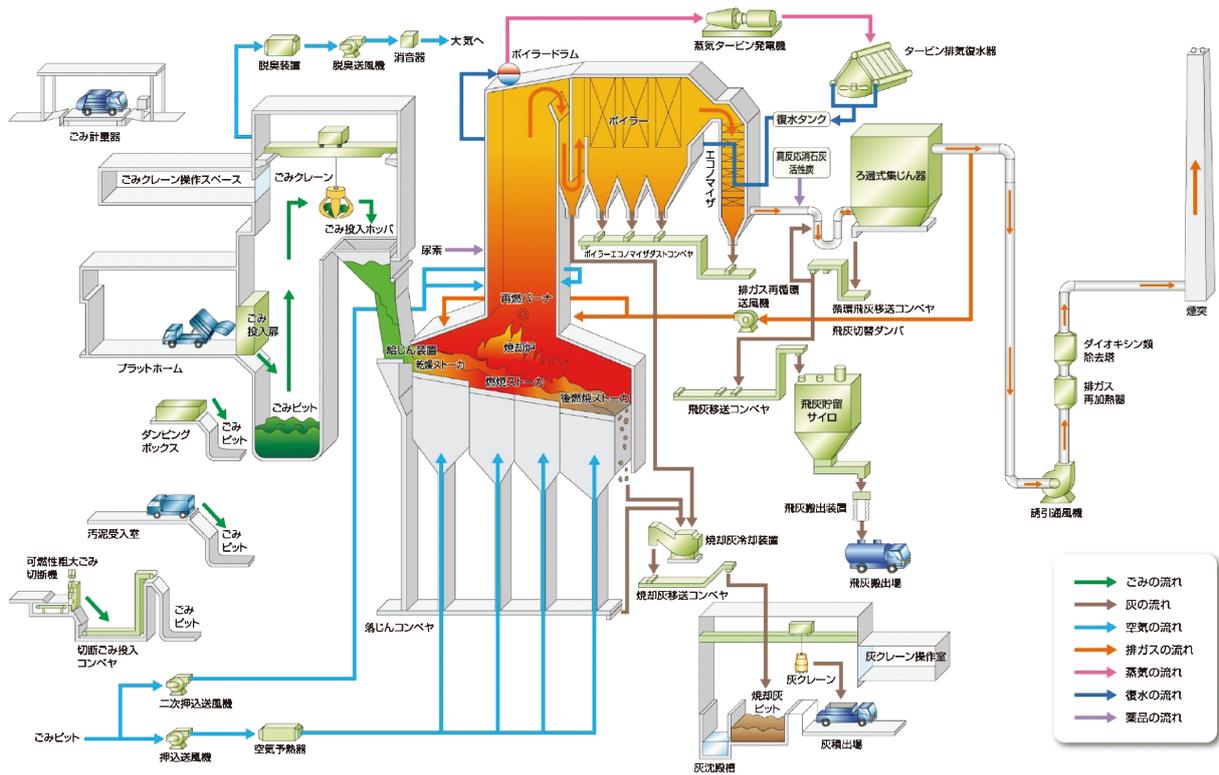


図2 ストー式焼却炉の処理フロー⁽³⁾。(オンラインカラー)

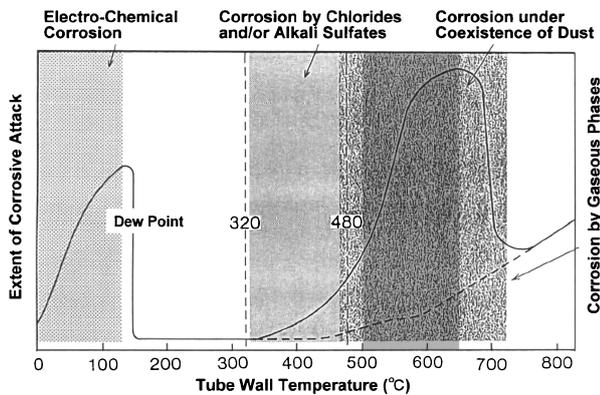


図3 廃棄物発電ボイラの炭素鋼管腐食速度の温度依存性⁽⁴⁾。

にすることは極めて重要である。

3. 実機における耐熱鋼の腐食挙動

廃棄物発電ボイラ過熱管材料である耐熱鋼の実機における高温腐食挙動を調査することを目的として、腐食プローブ試験をおこなった。

(1) 実験方法

実機過熱器の排ガス温度が異なる位置に、図4に示す腐食プローブを設置し、腐食プローブ表面温度を所定の試験温度になるように炉外から冷却用空気を流した。なお、腐食プローブの材質はQSX5(Fe-25Cr-20Ni-2.5Si-2Mo-0.042N)を用いた。腐食プローブの曝露条件を表1に示す。試験後評価

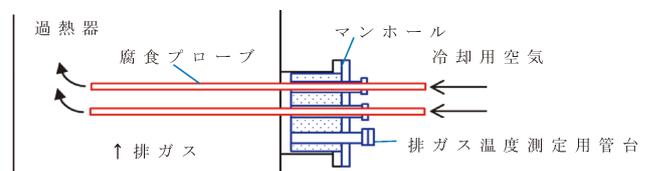


図4 腐食プローブ模式図。(オンラインカラー)

表1 腐食プローブ曝露条件。

排ガス温度： 平均値範囲	685°C およそ600~700°C	565°C およそ500~600°C
試験時間	6,773 h	6,773 h
腐食プローブ 表面温度範囲	340~410°C	410~460°C

として、腐食プローブの肉厚変化から腐食速度を算出し、腐食形態を調べるために断面組織の観察および分析をおこなった。また、腐食プローブ表面から採取した燃焼灰についてXRFによる組成分析およびTG-DTAによる熔融温度測定をおこなった。分析に供した燃焼灰はいずれの排ガス温度でも腐食プローブ温度が410°Cの位置において、腐食プローブ近傍に固着していた灰を管側、管側より外側に堆積していた灰をガス側として、それぞれ区別して採取した。

(2) 試験結果

試験後の腐食速度比と腐食プローブ表面温度の関係を図5に示す。排ガス平均温度が685°Cの場合、腐食プローブ表面

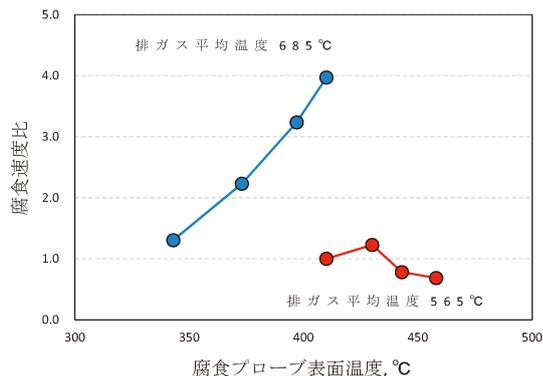


図5 腐食速度比と腐食プローブ表面温度の関係。(オンラインカラー)

温度の増加とともに腐食速度比も増加した。一方、排ガス平均温度が565°Cの場合では腐食プローブ表面温度が高いにも関わらず腐食速度比はほぼ一定であった。腐食プローブ表面温度が410°Cでは排ガス温度の違いによって腐食速度比が大きく異なることがわかった。

(3) 燃焼灰分析結果

腐食プローブから採取した燃焼灰組成分析結果を図6に示す。いずれの排ガス温度でもCa, S, Zn+Pbはガス側と管側で成分濃度に大きな違いはないが、ClおよびNa+Kはガス側より管側の方が高かった。このことから、管側ではアルカリ金属塩化物が濃縮していることが唆された。この要因はアルカリ金属塩化物が他の硫化物や酸化物と比べて蒸気圧が高く、排ガス中に蒸気として存在していたと考えられ、低温の腐食プローブで冷やされることでより温度の低い管側で析出したと考えられる。なお、管側燃焼灰のNa+KとCl濃度を比較すると、排ガス平均温度685°Cより565°Cの方が高かった。燃焼灰の熔融温度を表2に示す。いずれの排ガス平均温度でも燃焼灰の熔融温度は520~530°Cとほとんど変わらず、いずれも腐食プローブ表面温度より高いことから、いずれの部位でもその主な腐食形態はガス-固体反応であると考えられる。

(4) 断面組織観察

試験後の腐食プローブ断面観察像を図7、EPMAによる断面元素分布図を図8に示す。基材表面には明るいコントラストのスケールが観察され、スケールはポーラスな外層スケールと積層構造の内層スケールの二層構造で構成されていた。ポーラスな外層スケールは灰中に分散しており、Fe酸化物を主成分としているがNi酸化物も確認された。一方、積層構造の内層スケールの主成分はCr酸化物であり、FeおよびNi酸化物と交互の層を形成していた。また、排ガスおよび燃焼灰などの環境由来成分のうち、Ca, K, Sは燃焼灰から多く検出され、KやNaは内層スケール中からも検出された。ClおよびSについても内層スケールやスケール/基材界面から検出された。しかしながら、内層スケールにおけるClの分布は油を用いた研磨中に灰成分が流出したことによる

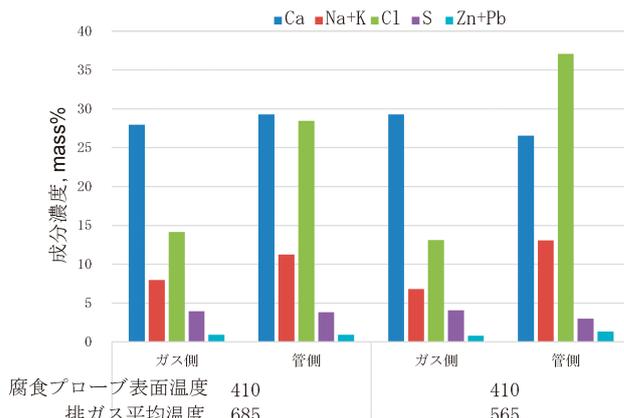


図6 燃焼灰組成分析結果。(オンラインカラー)

表2 燃焼灰の熔融温度。

排ガス平均温度 °C	685		565	
腐食プローブ表面温度 °C	410		410	
灰採取位置	ガス側	管側	ガス側	管側
吸熱ピーク温度 °C	535	521	530	523

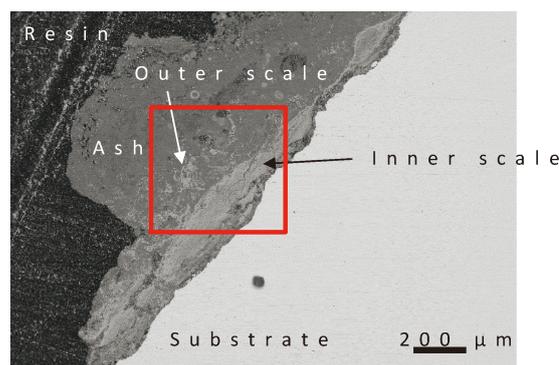


図7 試験後の腐食プローブ断面観察像。(オンラインカラー)

と考えられ、腐食への影響を判断することは困難であった。

(5) まとめ

腐食プローブ試験の結果、腐食プローブ表面温度が同じにも関わらず、排ガス平均温度が高い方が耐熱鋼の腐食速度が大きい結果となった。燃焼灰中には排ガスと腐食プローブの温度差による温度勾配が存在するが、その影響の一つとして蒸気圧の高いアルカリ金属塩化物が管側に濃縮していたことが確認されたが、排ガス平均温度が低い方がアルカリ金属塩化物濃度は高くなっており、腐食を加速させた理由とはならなかった。

4. 燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動解明への取り組み⁽⁵⁾

前章で示した通り、実機において腐食プローブ試験をおこ

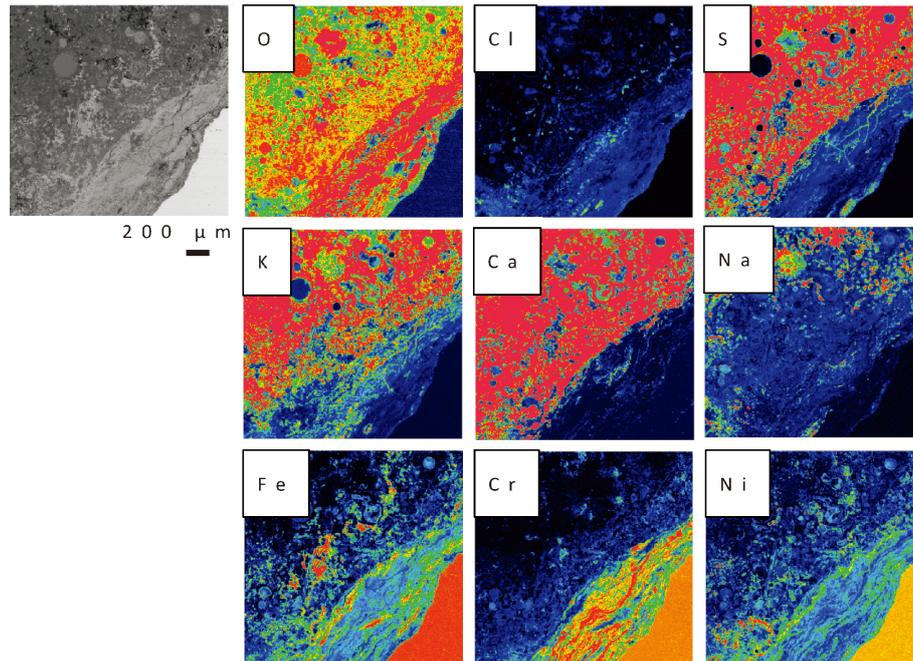


図8 EPMAによる断面元素分布図。(オンラインカラー)

表3 燃焼灰の化学成分分析結果(in mass%).

	Ca	O	Cl	K	Si	S	Na	Al	Ti	Fe	Mg	Zn	C	Pb
管側	20.7	19.0	31.3	9.5	1.8	2.9	9.6	1.5	0.7	0.5	0.7	0.6	0.0	0.05
ガス側	28.6	34.3	11.4	3.0	3.8	3.6	2.6	3.6	1.6	1.2	1.5	0.7	2.3	0.03

なった結果、腐食プローブ表面温度が同じにも関わらず、排ガス温度が高いほど耐熱鋼の腐食速度が大きく、排ガス温度と腐食プローブ表面の温度差による灰中の温度勾配が影響していると考えられたものの、その要因は分からなかった。これまでに廃棄物発電ボイラ過熱管の高温腐食挙動について、実缶灰や模擬灰中に試験片を埋没させた条件下、あるいは混合ガス雰囲気下で過熱管材料の腐食挙動が評価されてきたが、その多くは雰囲気と試料が等温である。そこで、実機の過熱管から採取した燃焼灰を用いて、雰囲気温度と試料温度を分けて制御することで、実機と同様に燃焼灰中に温度勾配をつけた非等温腐食試験と、従来から実施されてきたるつぼを用いた等温腐食試験をおこない、燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動について調査した結果の一例を紹介する。

(1) 実験方法

腐食試験片はSUS310S(Fe-25Cr-20Ni-0.5Si)の管から10×10×t1 mmの板状試験片を切り出した。いずれの面もSiC研磨紙#4000まで研磨し、3 μmのダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げとした。試験前には超音波洗浄器にてアセトンによる脱脂洗浄をおこなった。

燃焼灰は腐食プローブ試験をおこなった廃棄物発電ボイラの過熱管表面から採取した。XRFによる燃焼灰成分分析結果を表3に示す。前章と同様にガス側に比べて管側の方がア

ルカリ金属塩化物の濃度が高いことがわかる。本実験にはより腐食性が高い管側の灰を用いた。また、管側の灰の熔融温度は519°Cであった。

等温腐食試験の試験装置模式図を図9、非等温腐食試験の試験装置模式図を図10に示す。等温腐食試験はるつぼの底部に試験片を設置し、その上に燃焼灰を高さ10 mm充填し、大気中460°Cで100 hの腐食試験をおこなった。非等温腐食試験は冷却ホルダの底部に試験片を設置し、同様に燃焼灰を高さ10 mm充填した。雰囲気温度685°C、試料温度460°Cになるように冷却ホルダ内に蒸気を流して調整し、大気中100 hの腐食試験をおこなった。評価として、試験前と脱スケール後の試験片質量変化量を腐食量とし、SEMおよびEPMAによる断面観察と分析に加えて、XRDにより腐食生成物を同定した。

(2) 実験結果

100 h腐食後の試験片外観を図11に示す。等温腐食試験後の試験片表面は腐食が進行している明るい茶色の部分と腐食が進行していない干渉色の部分があった。非等温腐食試験後では試験片全域が黒い茶色の腐食生成物で覆われており、白色の燃焼灰の他に部分的に黄色や緑色の反応生成物が観察された。これらの反応生成物は後述のXRDによりFe酸化物やCaクロメートであると推察された。

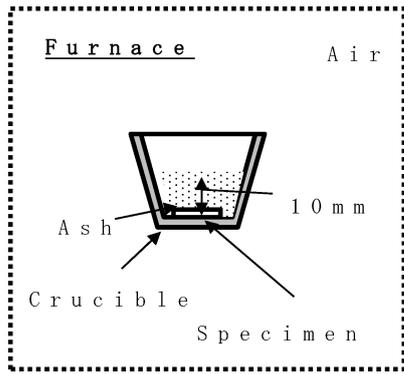


図9 等温腐食試験の試験装置模式図⁽⁵⁾.

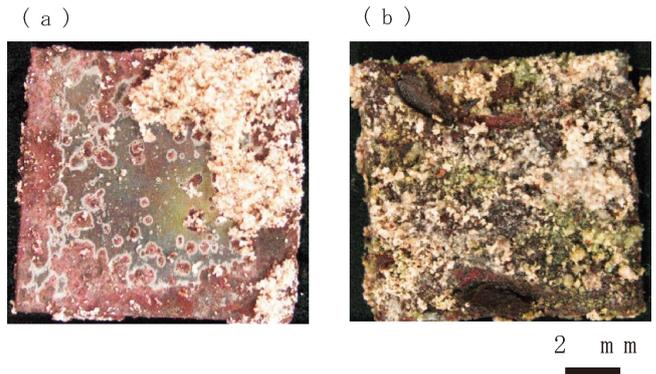


図11 100 h 腐食後の試験片外観⁽⁵⁾ (a)等温腐食試験後, (b)非等温腐食試験後. (オンラインカラー)

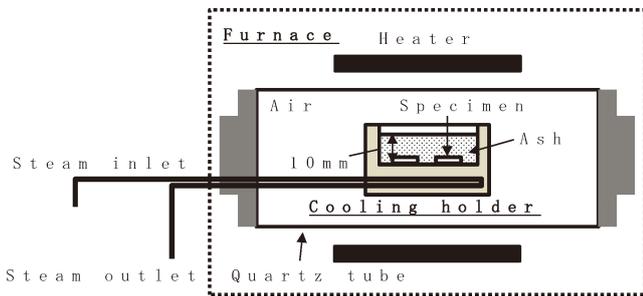


図10 非等温腐食試験の試験装置模式図⁽⁵⁾. (オンラインカラー)

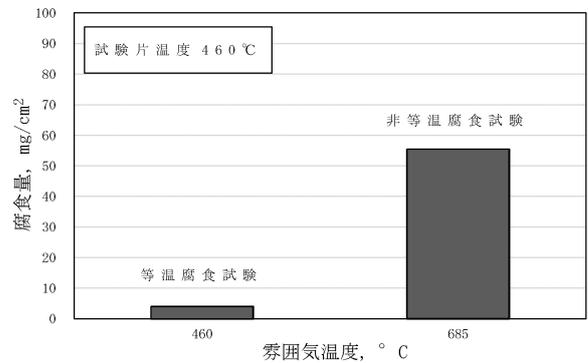


図12 100 h 腐食後の試験片質量減少量⁽⁵⁾.

100 h 腐食後の試験片腐食量を図12に示す. 等温腐食試験後より非等温腐食試験後の方が腐食量は大きかった. この結果は実機腐食プローブ試験と同様に, 灰中の温度勾配が腐食を加速したことが示唆された.

100 h 非等温腐食試験後の断面組織像を図13に示す. スケール構造は二層構造で, 外層スケールは非常にポーラスで燃焼灰を取り込んで成長しており, 内層スケールは積層構造であり, もとものの基材表面から内側に成長していた.

100 h 非等温腐食試験後の EPMA による断面成分分布図を図14に示す. 酸化スケールの広い範囲において塩素が検出されたが, 残存する灰分の流出によるものである. このため, 腐食生成物中の塩化物形成の有無を確認することは困難であった. ポーラスな外層スケールの主成分は Fe 酸化物であり, 部分的に Ni 酸化物も検出された. また, 積層構造の内層スケールは主として Cr 酸化物であり, Ni および Fe も検出された. このスケール構造は 3 章の腐食プローブ試験で得られた耐熱鋼表面に形成したスケール構造と同じであることから, 非等温腐食試験における腐食試験装置を用いたことで実機の腐食現象を再現できたことが示唆された. また, 燃焼灰由来成分のうち, Ca と Na は外層スケールの外側に加えて, 内層スケールにも分布していた. したがって, 内層スケールは Cr リッチ酸化スケールに加えて, 部分的に Ca クロメートや Na クロメートが形成していた可能性がある. なお, S は外側の燃焼灰からのみ検出された.

100 h 非等温腐食試験後の XRD 回折パターンを図15に示す. 燃焼灰含有成分である NaCl, KCl および CaCl₂ と試験

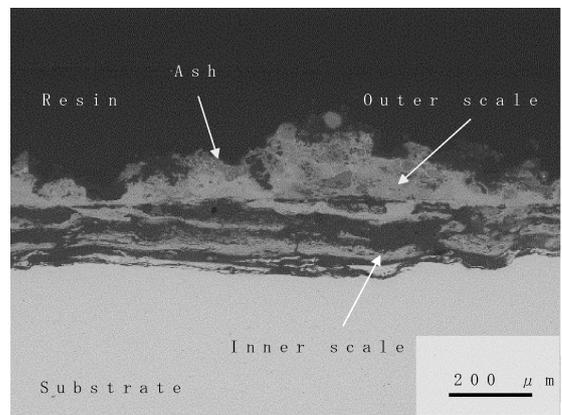


図13 100 h 非等温腐食試験後の断面組織像⁽⁵⁾.

片成分である γ -Fe が同定された. さらに Fe_2O_3 および Cr_2O_3 が同定され, それぞれポーラスな外層スケールと積層構造の内層スケールの主成分であると考えられる. さらに, EPMA 分析において形成した可能性があった Na_2CrO_4 および $CaCrO_4$, さらに K_2CrO_4 が同定された.

400~500°Cの大気中あるいは酸素中でオーステナイト系耐熱鋼である SUS310S を酸化すると, 保護性を有する Cr リッチ酸化スケールが形成することが報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾. また, 先行研究において, Ni-Cr 合金を混合塩蒸気を含む大気中に曝露した場合, 合金表面に形成した Cr_2O_3 とアルカ

