

平成 26 年度
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
(3K123011)

平成 27 年 3 月

名古屋大学 成瀬 一郎

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 72,677,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 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

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 成瀬 一郎（名古屋大学）

研究分担者 義家 亮・植木 保昭（名古屋大学）
二宮 善彦（中部大学）
長沼 宏・佐々木 頼明（東北発電工業（株））
野口 学・長 洋光（荏原環境プラント（株））

目 次

総合研究報告書概要	1
本文	
1. 研究背景と目的	6
2. 研究方法	6
3. 結果と考察	9
3.1 採取した実機廃棄物焼却炉内における灰粒子	9
3.2 実機廃棄物焼却炉にて採取した付着灰試料および灰付着層の詳細分析	13
3.2.1 付着灰の観察および元素分析	13
3.2.2 付着界面の SEM-EDS 分析結果例	14
3.2.3 実機付着灰の各元素の定量分析結果	14
3.2.4 灰付着・腐食機構の考察	16
3.3 高温濡れ性試験	20
3.3.1 試験装置および測定方法	20
3.3.2 測定結果および考察	20
3.4 高温腐食試験	29
3.4.1 試験装置および測定方法	29
3.4.2 測定結果および考察	29
3.5 交流インピーダンス試験	38
3.5.1 試験方法および条件	38
3.5.2 試験結果	38
3.5.3 試験結果の考察	41
3.5.4 シミュレーション結果との比較	42
3.5.5 高温腐食試験と交流インピーダンス試験のまとめ	45
3.6 熱力学平衡計算による灰付着低減効果とその機構の推定	48
3.6.1 計算ソフト	48
3.6.2 計算条件	48
3.6.3 計算結果および考察	49
3.7 縦型灰付着炉による灰付着試験	52
3.7.1 実験装置および方法	52

3.7.2 実験結果および考察	52
3.8 長期付着力測定試験	59
3.8.1 試験装置・方法および条件	59
3.8.2 試験結果および考察	61
3.8.3 SEM-EDS 分析結果	63
3.8.4 各試験の信頼性評価	64
3.8.5 長期付着力測定試験のまとめ	67
3.9 溶射材の材料品質評価	68
3.9.1 溶射被膜の熱伝導率	68
3.9.2 溶射被膜の硬さ	68
3.9.3 母材—溶射被膜の密着力	70
3.9.4 溶射歩留まり	71
3.10 伝熱管表面溶射法の実装を想定した場合の経済効果の推参	73
3.10.1 推算方法	74
3.10.2 結果と考察	75
4. 結論	77
5. 参考文献	78
6. 研究発表	79
論文発表	79
学会等発表	79
※「国民との科学・技術対話」の実施	79
7. 知的財産権の取得状況	80
研究概要図	81
英文概要	82

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：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

研究番号：3K123011

国庫補助金清算所要額：72,677,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名：成瀬一郎（名古屋大学）

研究分担者：義家亮・植木保昭（名古屋大学）

二宮善彦（中部大学）

長沼宏・佐々木頼明（東北発電工業（株））

野口学・長洋光（荏原環境プラント（株））

研究目的

発電施設を有した一般廃棄物焼却炉では、灰付着に起因した伝熱阻害や廃棄物中に含有している塩化物による高温腐食等による運転障害が生じている。よって、現状、ボイラ効率は平均で約 10%と低水準であり、また、付着した灰の清掃のために、数ヶ月に一度の割合で開放点検を行わなければならない、施設の稼働率低下による効率低減も余儀なくされている。このような観点から、蒸気温度の高温化が望まれてはいるものの、灰付着の増加や塩化物による高温腐食が懸念されるため、現状技術ではその実現が困難であった。そこで本研究では、このような現状を打破するために、廃棄物焼却施設におけるエネルギー回収効率向上を目指した伝熱管の表面改質技術の開発を遂行する。具体的には、まず、廃棄物焼却灰の伝熱管への付着機構を解明した上で、高温界面反応科学に基づいた灰付着を低減可能な溶射材料の開発、実機の焼却炉を想定した溶射施工技術等の開発を行う。

研究方法

平成 24 年度の研究手順と役割分担を図 1 に示す。平成 24 年度は、まず、実機廃棄物焼却炉内において実際に付着した灰粒子と伝熱管を採取して、分析用サンプルを作製する。その

後、採取した灰粒子および界面近傍の付着層を詳細に観察・分析することにより、灰付着機構の解明を行う。また同時に、付着界面の詳細分析結果に基づく灰付着による高温腐食の機構解析も実施する。

平成 25 年度の研究手順と役割分担を図 ii に示す。平成 25 年度は、開発すべき溶射材料に求められる特性・品質を整理した上で、試作する溶射材料の成分を検討する。具体的には、灰付着量および腐食量ともに低減可能な溶射材料の探索を行なう。溶射材料の評価は、電気化学インピーダンス法による界面反応の素過程の解析、塗布法による高温腐食試験、模擬ガス雰囲気における高温濡れ性試験等によって実施する。このようにして探索した材料については、縦型炉灰付着試験炉を用いた灰付着実験や長期灰付着力測定試験を行い、試作した溶射材料の長期間にわたる付着力低減効果を評価する。

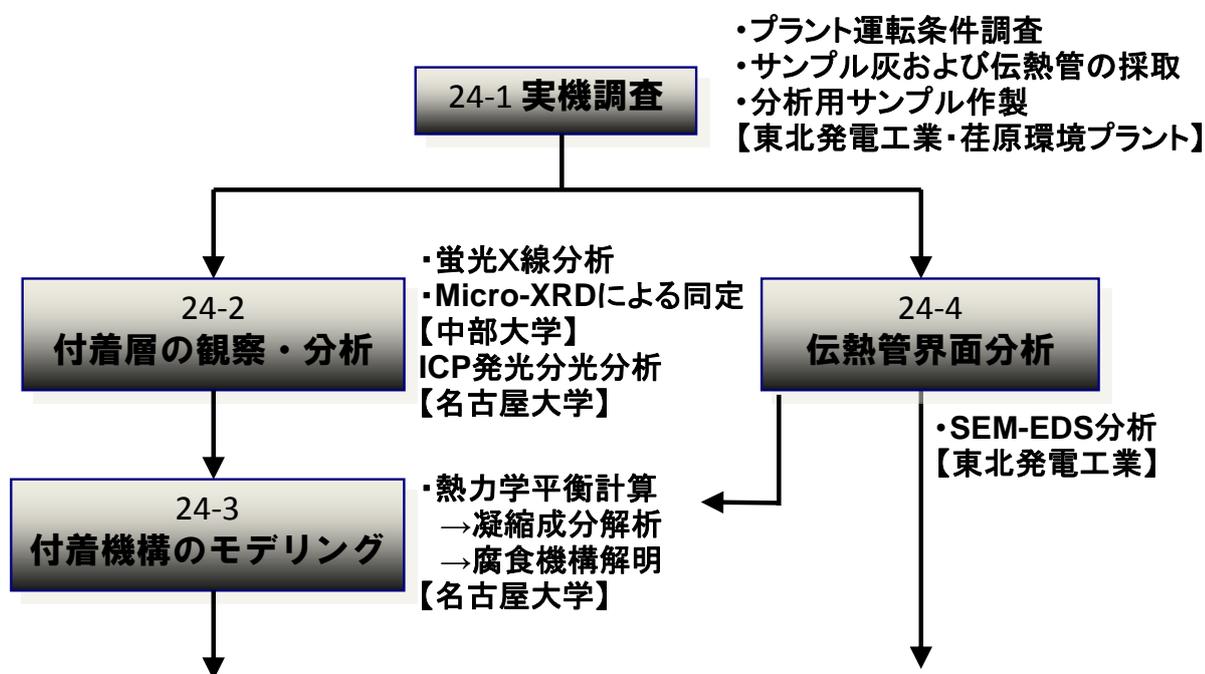


図 i 平成 24 年度の研究手順と役割分担

平成 26 年度の研究手順と役割分担を図 iii に示す。平成 26 年度は、灰付着低減実験で得られたサンプルについて、最終目標である表面改質技術の開発・提案まで完遂する。まず、得られたサンプルの界面分析を行ない、溶射材料の健全性を評価するとともに、付着低減メカニズム解明につなげる。続いて、試作溶射材料についてワイヤー化を行ない、溶射施工確認を実施する。その際に、基本的な溶射特性の評価を行うとともに、溶射皮膜の基本的な物理特性を、各種試験によって定量化する。最終的に、実機への適用方法や溶射手法について構築する。

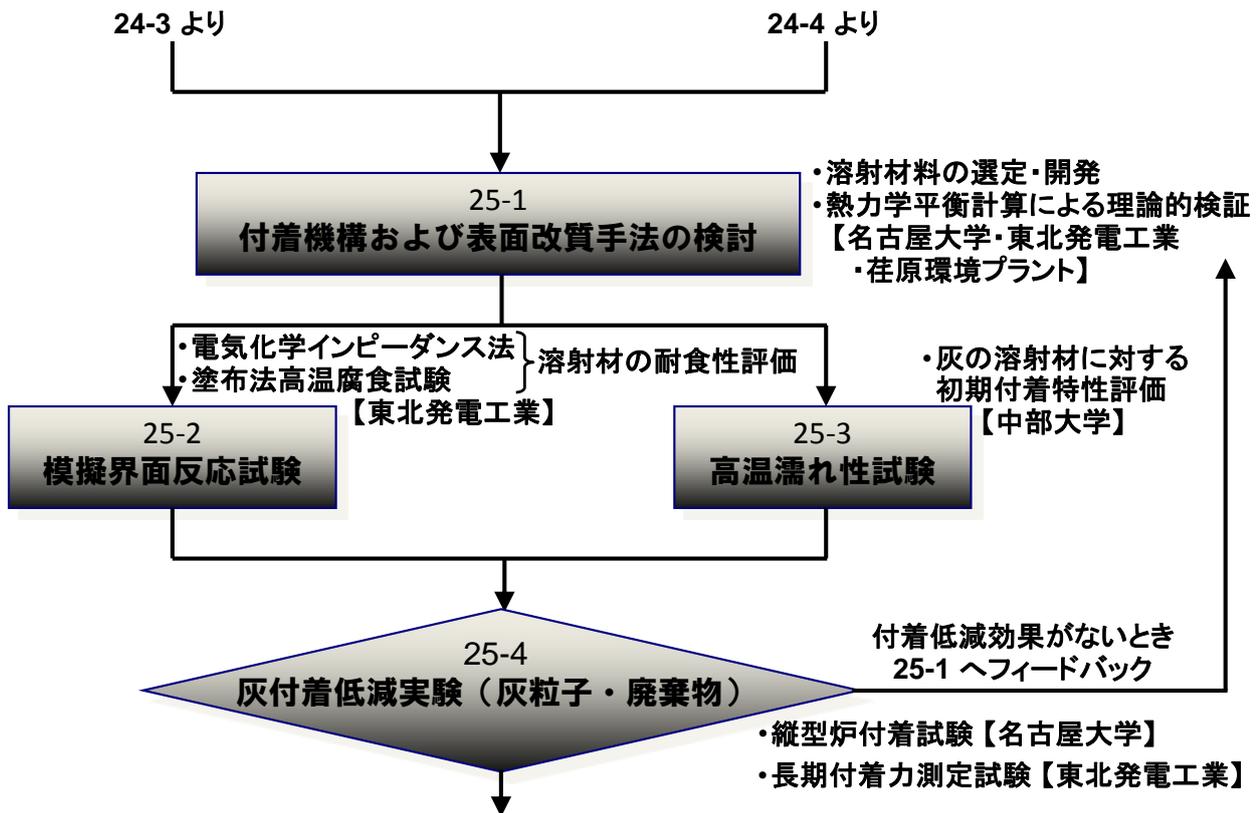


図 ii 平成 25 年度の研究手順と役割分担

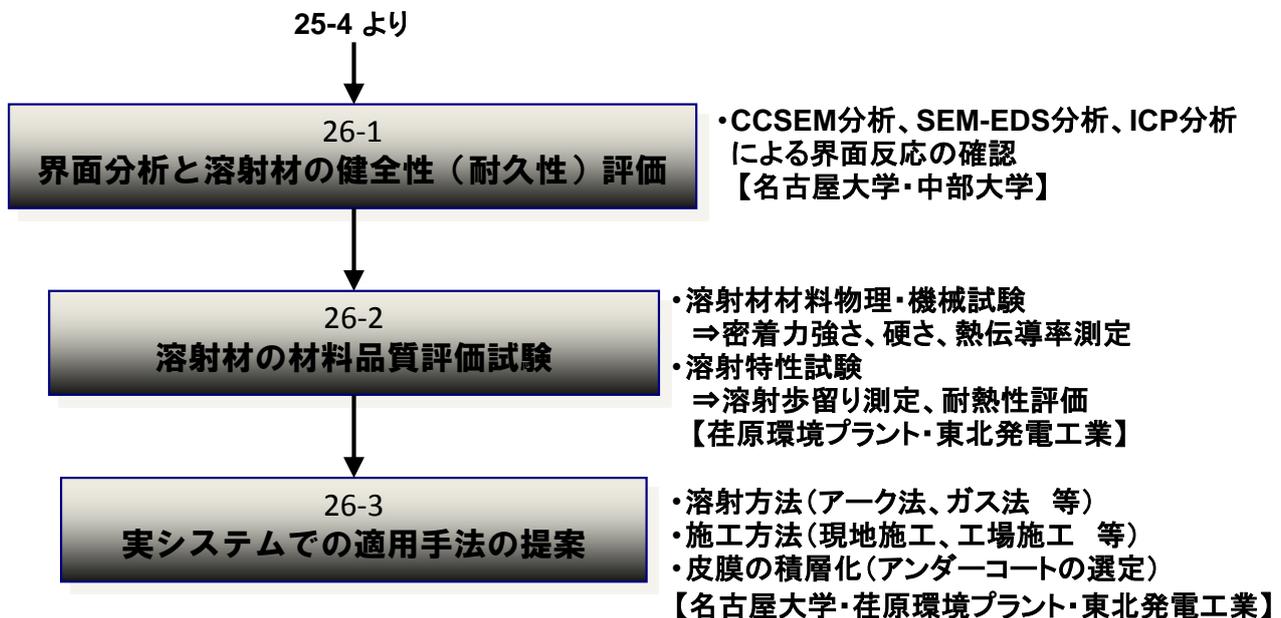


図 iii 平成 26 年度の研究手順と役割分担

結果と考察

平成 24 年度は、まず、2つの自治体の実機廃棄物焼却炉（流動床式ごみ焼却炉および流動床式ガス化溶融炉）にて、炉内に付着した灰粒子および伝熱管表面上の灰付着層を採取した。また同時に、各プラントの運転状況も調査した。つぎに、両施設で採取した灰粒子および灰付着層の詳細分析を行った。まず、付着灰の蛍光 X 線分析を行ったところ、付着灰の主成分は CaO 、 Na_2O 、 SO_3 、 Cl 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および K_2O であり、 Cl や SO_3 については焼却炉の違いによって差異があった。また、同様の伝熱管付着灰を SEM-EDS で分析したところ、火炉側付着灰と伝熱管近傍付着灰とでは、化合物形態が異なることが確認できた。なお、得られた分析結果において特筆すべき点は、灰中の Pb 濃度であり、この Pb の化合物形態は PbCl_2 や PbSO_4 として存在しているものと想定できる。 Pb は、その含有量が多くなるにつれて伝熱管の腐食量を増大させることから、付着位置による Pb の含有量の増減については注意が必要であると付記する。

平成 24 年度の終盤から平成 25 年度より、まず、溶射材料の候補の選定にあたった。候補材料を選定・開発するにあたり、耐食性を有する材料であること、現地適用性に優れた施工技术に基づく材料であることおよび伝熱阻害とならない材料であることを基本条件とし、廃棄物燃焼環境における耐食材料に関して平成 24 年度で得られた既往の知見や熱力学平衡計算による解析結果に基づいて、各種材料を候補材料として選択した。つぎに、選定した各溶射材料に対する高温濡れ性、耐腐食性、腐食減量の定量化、灰付着低減効果の実証、廃棄物燃焼場を模擬した条件における灰付着抑制効果の実験的検討を、それぞれ高温濡れ性試験、塗布法による高温腐食試験、交流インピーダンス試験、長期付着力測定試験および縦型炉による灰付着試験によって実施した。結論として、すべての必要条件を十分に満足する溶射材料は NiSA-b であり、他の溶射材料や参照試料である SUS304 と比較しても、耐腐食性や付着抑制効果に優れていた。このような成果を踏まえ、平成 26 年度では、一部、新規な溶射材料について同様な試験を実施したものの、最終的に NiSA-b が最適な溶射材料であると選定し、当該材料に対して、溶射被膜の性能や溶射の施工性に関して、溶射被膜の熱伝導率、硬さ、母材との密着力および溶射材料の歩留まりをそれぞれ測定した。さらに、最適な施工法と経済性についても考察した。

環境政策への貢献

本技術が実用化に資すれば、各自治体が有している一般廃棄物焼却炉の総合熱効率の革新的な向上に貢献できる。研究代表者らが開発した石炭燃焼ボイラ用の溶射材料の効果に基づいて、発電機能付きの焼却炉における本技術適用後の効果について推算したところ、当該技術を適用した場合、伝熱量を 10 倍以上増加させることができ、発電端熱効率で約 5% の効率向上が期待できる。また、灰付着量が減少することによってガス流路における差圧上昇を

抑制することができ、プラントの安定運転への寄与、ひいては、プラント稼働率の向上に貢献できる。技術的な観点から考えると、上述した各種試験法を駆使すれば、伝熱管の腐食機構の解明とその定量化が可能になり、詳細な灰の付着機構や伝熱管の腐食機構が考察できる。また、熱力学平衡計算を利用すれば、灰付着量の推定や伝熱管の腐食性についてもある程度推定可能になる。

研究成果の実現可能性

廃棄物焼却炉の更新を鑑みた場合、自治体としては、発電施設や熱利用施設を具備した焼却炉の導入の可能性が高い。これは廃棄物から電気や熱エネルギーが製造できることから、周辺住民への説明等にも有効に働く。また、一般廃棄物処理の広域化傾向を考えると、新規の焼却炉の容量は増加方向に推移することが予想でき、このような状況から当該技術を発案した。当該技術の特徴は、焼却炉内のすべての伝熱管に溶射施工する必要はなく、灰付着の激しい部分のみに対応すれば良く、また、現場施工も可能であり、このような観点から、既存の焼却炉にも適用可能であって、費用対効果も高い。環境政策に対しては、廃棄物焼却炉自身が創エネルギー施設に成り得、地域行政の観点から廃棄物処理施設が地域エネルギー供給の拠点になる他、地球環境の観点からは CO₂ の削減に寄与できることになる。

結論

平成 24 年度、実機廃棄物焼却炉内に付着した灰粒子および伝熱管表面上の灰付着層を採取し、各種詳細分析等を実施した。結果の一例として、火炉側付着灰と伝熱管近傍付着灰とに組成の差異があること等を明らかにし、また、灰付着界面分析により付着位置における Pb の含有量に注意が必要であること等も明らかにした。

つぎに、平成 25 年度では、耐食性を有する材料であること、現地適用性に優れた施工技術に基づく材料であることおよび伝熱阻害とならない材料であることを基本条件とし、初年度で得られた既往の知見や熱力学平衡計算による解析結果、さらには、選定した各溶射材料に対する高温濡れ性、耐腐食性、腐食減量の定量化、灰付着低減効果の実証、廃棄物燃焼場を模擬した条件における灰付着抑制効果の実験的検討を、それぞれ高温濡れ性試験、塗布法による高温腐食試験、交流インピーダンス試験、長期付着力測定試験および縦型炉による灰付着試験によって実施した。結論として、すべての必要条件を十分に満足する溶射材料は NiSA-b ないしは NiSA-c であり、他の溶射材料や参照試料である SUS304 と比較しても、耐腐食性や付着抑制効果に優れていた。

平成 26 年度では、実機廃棄物焼却炉への実装を想定して、開発した溶射被膜の実装にかかわる各種物性を測定するとともに、溶射の有無による経済性検討も行った。

1. 研究背景と目的

分散型地域エネルギー源である一般廃棄物焼却炉においては、さらなるエネルギー利用効率の向上が期待されている。このような観点から、一般廃棄物の環境調和型高効率利用が促進されており、発電施設を有した一般廃棄物焼却炉の施設数、発電量も増加傾向にある。しかし、これらの発電設備における排熱ボイラ等の熱回収設備では、スラッキングやファウリングと呼ばれる灰付着に起因した伝熱阻害や運転障害が生じている。よって、現状、発電効率は平均で約 10%と低水準であり、また、これらの灰付着の清掃のために、数ヶ月に一度の割合で開放点検を行わなければならない、施設の稼働率低下による効率低減も余儀なくされている。回収する熱エネルギーを蒸気に変換する発電設備においては、熱力学サイクル上、蒸気の高温化が発電効率向上に直結する。しかし、廃棄物処理施設におけるエネルギー回収システムにおける蒸気温度の高温化は、激しい灰付着と塩化物等による高温腐食を引き起こすため困難であった。そこで本研究では、このような現状を打破するために、廃棄物焼却施設におけるエネルギー回収効率向上を目指した伝熱管の表面改質技術の開発を目的とする。具体的には、まず、廃棄物焼却灰の伝熱管への付着機構を解明した上で、高温界面反応科学に基づいた灰付着を低減可能な溶射材料の開発、実機の焼却炉を想定した溶射施工技術等の開発を行う。本技術は、単に経験則によって材料開発するものではなく、灰という多相系の無機物質と伝熱管に含有している金属あるいは溶射材との界面化学を適用して技術開発を実施するものであり、この点に学術的な独創性・新規性がある。また、当該技術が実用化されれば、廃棄物焼却炉の発電効率やプラント稼働率を革新的に向上させることができない、廃棄物が有しているエクセルギーの高効率利用が実現できる。

2. 研究方法

平成 24 年度は、第 1 段階として、**図 2-1** に示す手順をとおして、灰付着機構解明を目指した。まず、実機廃棄物焼却炉内において実際に付着した灰粒子と伝熱管を採取し (24-1)、分析用サンプルを作製した。灰粒子および界面近傍の付着層について、CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscope)、ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析および Micro-XRD (X-ray Diffraction) を使用して観察・分析した (24-2)。得られた分析データに基づいて、付着機構のモデリングを高温界面科学の観点から行った (24-3)。具体的には、界面化学反応の特性を、熱力学化学平衡論を用いて計算して、灰付着に起因する溶融成分の解明と得られた分析結果との比較を行い、付着機構を詳細に考察した。その上で、伝熱阻害機構を明らかにした。採取した伝熱管サンプルについても、SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectrometer) および Micro-XRD で付着界面を観察・分

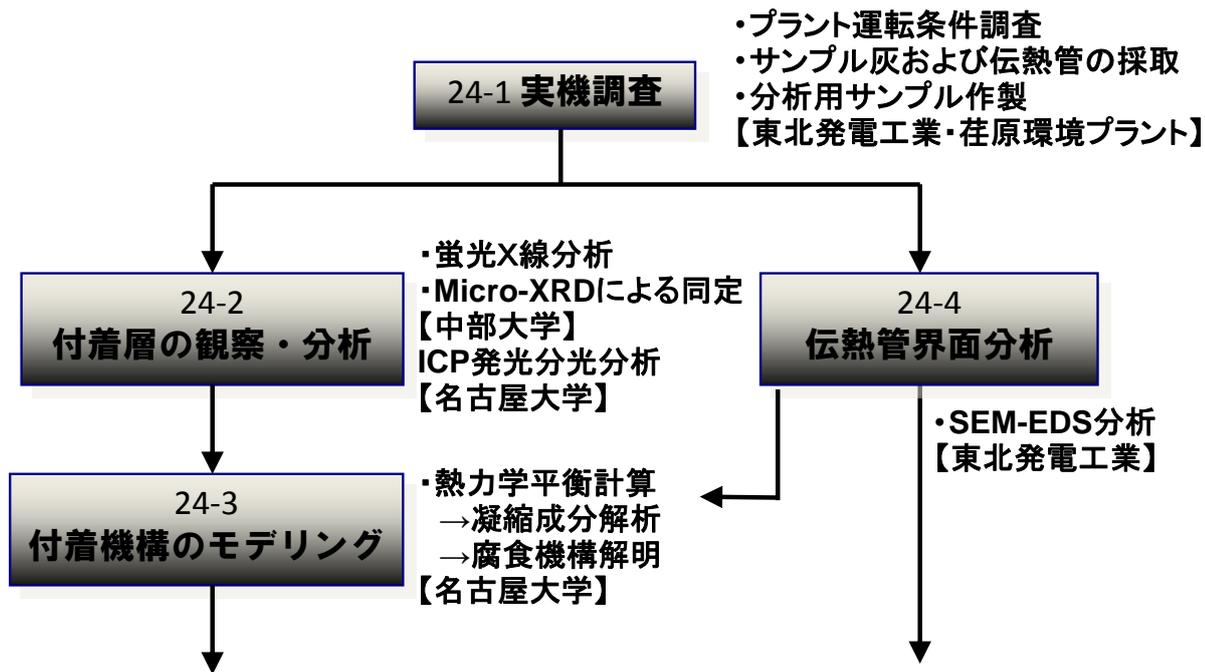


図 2-1 平成 24 年度の研究手順と役割分担

析し、灰付着と高温腐食の機構解析につなげた (24-4)。

平成 25 年度では、図 2-2 が示す通り、まず、昨年度得られて研究成果を基盤として、溶射材料の選定に着手する。選定にあたっては、既往の研究例や熱力学平衡計算を駆使して行う(25-1)。ここでの基本的な評価因子は、計算結果で得られるスラグ生成割合である。廃棄物焼却場では、灰付着に伴い化学腐食も発生するので、溶射材料の化学腐食に関する定量的な指標が得られる電気化学インピーダンス試験や塗布法による高温腐食試験という模擬界面反応試験を実施する(25-2)。同時に、灰の溶射材に対する初期付着特性を評価するために、高温濡れ性試験も実施する (25-3)。両試験によって良好な性能が期待できる溶射材については、次段階として、廃棄物燃焼場を模擬した雰囲気では実際の廃棄物灰による灰付着実験(短期：縦型炉付着試験、長期：長期付着力測定試験)を実施する(25-4)。なお、より良い性能が得られなかった場合やさらに性能向上を目指すことを目的として、再度(25-1)へフィードバックさせることも想定している。

平成 26 年度の研究手順と役割分担を図 2-3 に示す。平成 26 年度は、最終的に最も優れた性能を発揮した溶射材料に対して、各種分析法による溶射材の健全性評価(26-1)、溶射材料と母材との密着力、溶射材の硬さおよび熱伝導率のような溶射材の物理・機械試験と溶射材の歩留まりや耐熱性などの溶射特性試験を行い溶射材の品質の評価を行う(26-2)。さらには実機焼却炉に溶射することを想定した溶射法や施工法の提案やアンダーコートを選定のような実システムでの適用手法の提案も行う(26-3)。

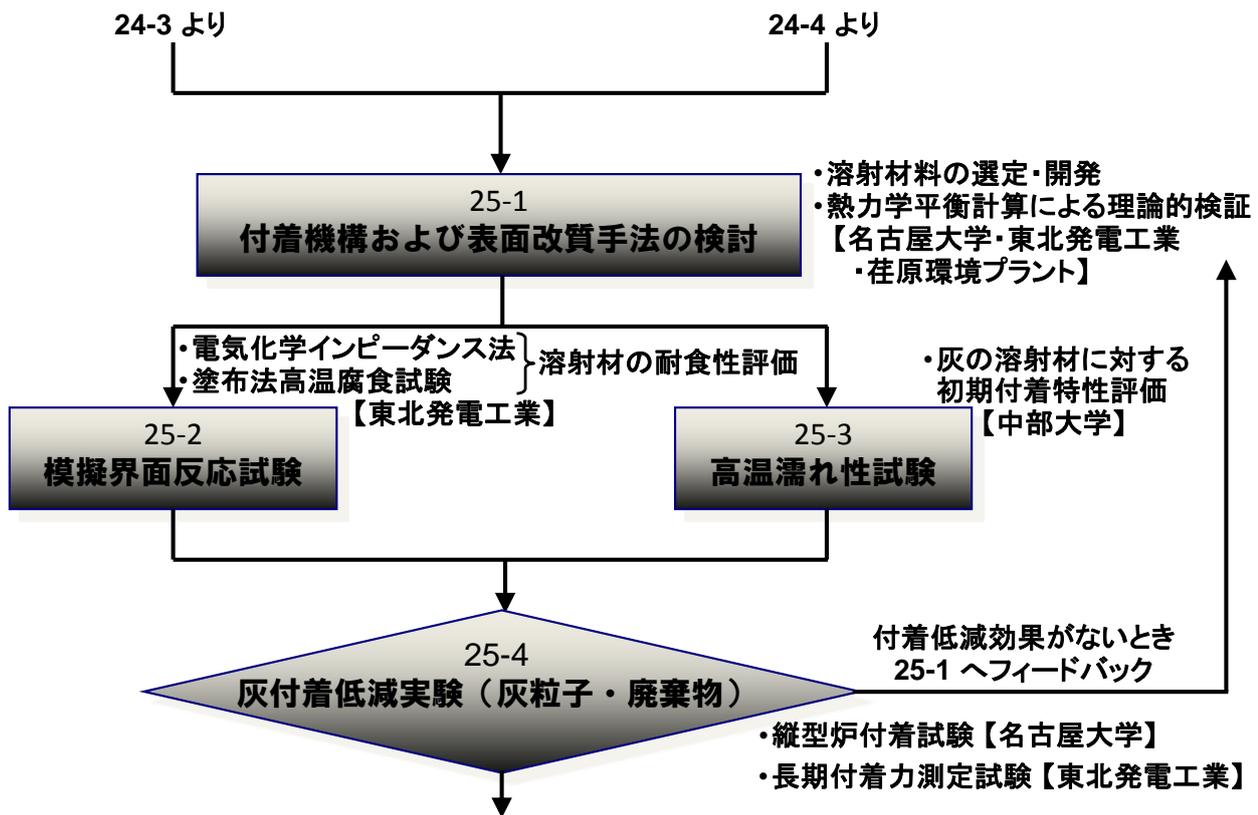


図 2-2 平成 25 年度の研究手順と役割分担

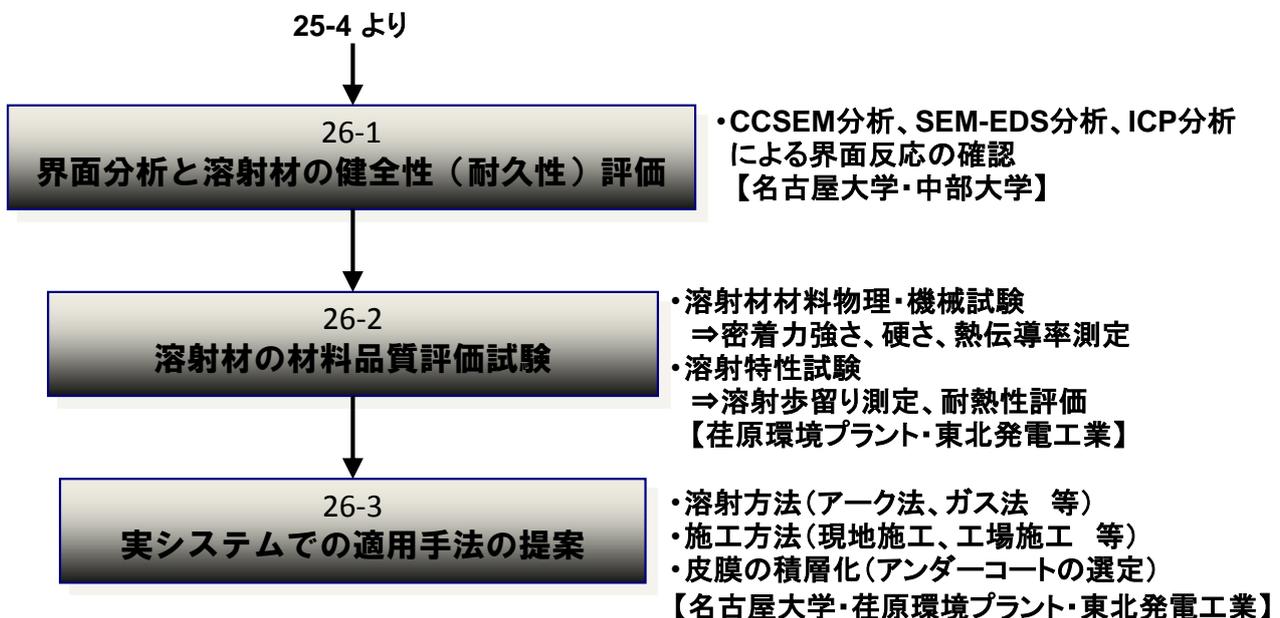


図 2-3 平成 26 年度の研究手順と役割分担

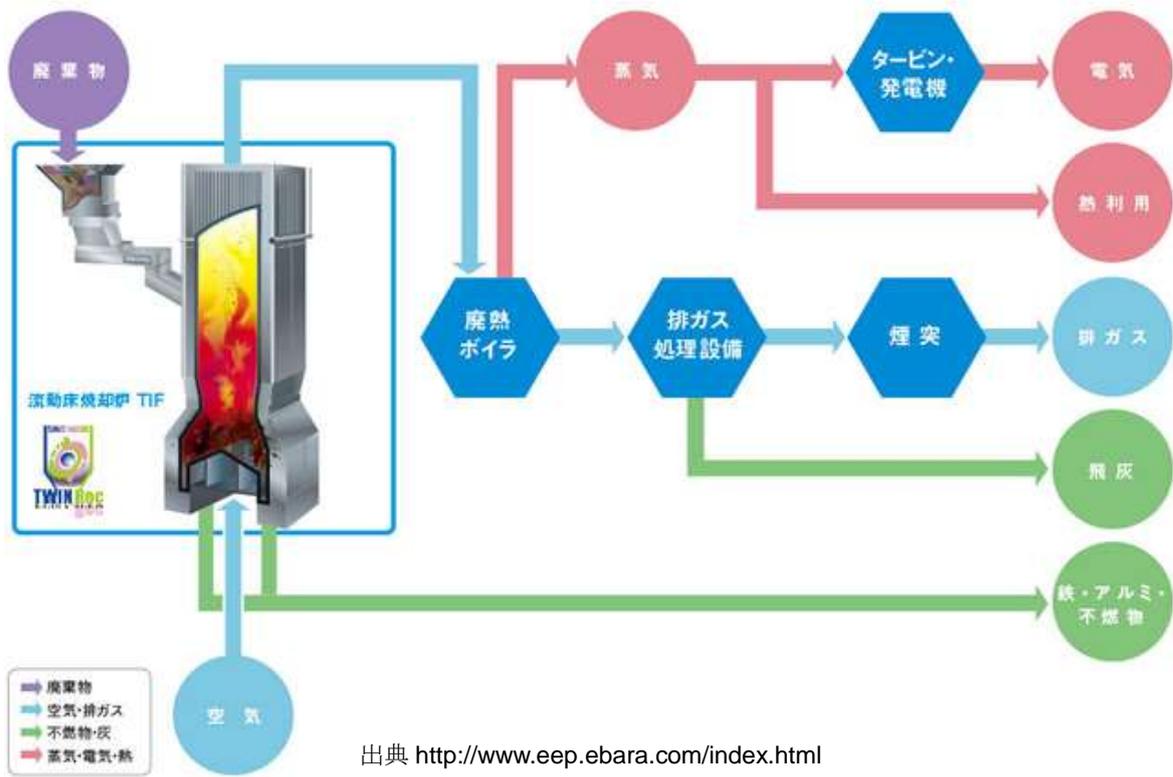
3. 結果と考察

3.1 採取した実機廃棄物焼却炉内における灰粒子

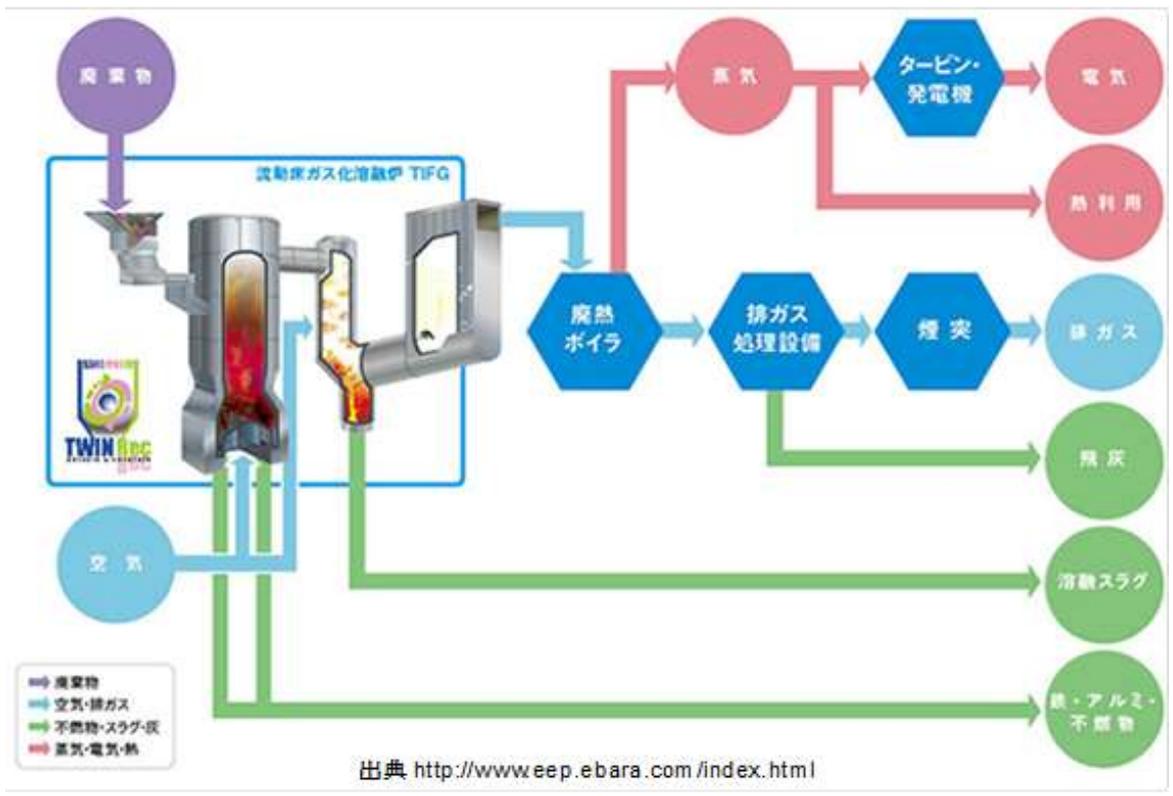
実機の廃棄物焼却炉内に実際に付着している灰粒子および灰付着層は、方式の異なる2プラントから採取した。また、採取と同時に、現地の運転・灰付着状況の調査も行った。図3-1-1は、調査した2プラント（A市環境センターの流動床式ごみ焼却炉およびS市流動床式ガス化溶融施設）のごみ処理フローを示す。

A市環境センターの焼却炉は、1987年に竣工した流動床式ごみ焼却施設であり、本焼却炉の主な特徴は、ごみは600℃程度の高温の砂が流動する流動層に投入され、底部から吹き込まれる流動空気と流動層上部に吹き込まれる二次空気によって完全燃焼させており、燃焼場の温度は850～900℃程度に制御している点にある。また、燃焼後の排ガスは、廃熱ボイラによって熱回収を行っており、ボイラで発生させている蒸気の状態は2MPa・240℃で発電に利用している。なお、廃熱ボイラを通過する灰の主成分はごみ中の灰分のうち粒径の細かいものではあるものの、流動層内で微粉化したガレキ等の不燃物も含まれている。焼却施設の廃熱ボイラは水管構造であり、基本的に飽和水で満たされている。伝熱面は、排ガス温度が高温の部位は耐火材で保護されているが、ほとんどの水管は排ガスに直接接触しており、灰が付着している。また、発電効率を高めるために過熱器が設置されており、その内部は蒸気が流れているため、過熱器管内部の流体温度は水管に比べて高くなっている。A施設の抜管位置の内部流体温度は、スクリーン管が215℃程度、過熱器管が230℃程度である。また、排ガス温度は、ボイラ入口では800℃以上あるが、ボイラ出口では270～300℃まで冷やされている。スクリーン管では約700℃、過熱器管下部では約600℃と推定している。

S市流動床式ガス化溶融施設は、2002年に竣工した流動床式ガス化溶融施設である、本焼却炉は、600℃程度の高温の砂が流動する流動層ガス化炉にごみを投入し、底部から吹き込まれる流動空気によって部分燃焼させ、ごみをガス化させている。その後、ガス化ガスを巡回式灰溶融炉に導入して、そこに吹き込まれる二次空気によって完全燃焼させると同時に、1300℃にも達する高温によって灰を溶融させスラグ化させている。燃焼後の排ガスからは廃熱ボイラによって熱回収を行っており、ボイラで発生する蒸気状態は3MPa・300℃で発電に利用している。また、ガス化炉から溶融炉に移動する灰の成分は、先述のA施設と同様であるが、溶融炉では約1300℃の熱を受けて溶融スラグ化または気化しさらに溶融スラグ化した灰のうち粒径の粗いものは巡回溶融炉で捕捉・分離されるので、廃熱ボイラを通過する灰は粒径が小さく溶融塩も多く含まれている。よって、一般的に、通常の焼却炉の飛灰を焼却飛灰というのに対し、溶融炉を通過した飛灰は溶融飛灰といわれ、低融点物質を多く含有し、付着性は高い。ガス化溶融施設の廃熱ボイラも水管構造であり、基本的に飽和水で満たされている。伝熱面は、排ガス温度が高温の部位は耐火材で保護されているが、水管の多



A 市

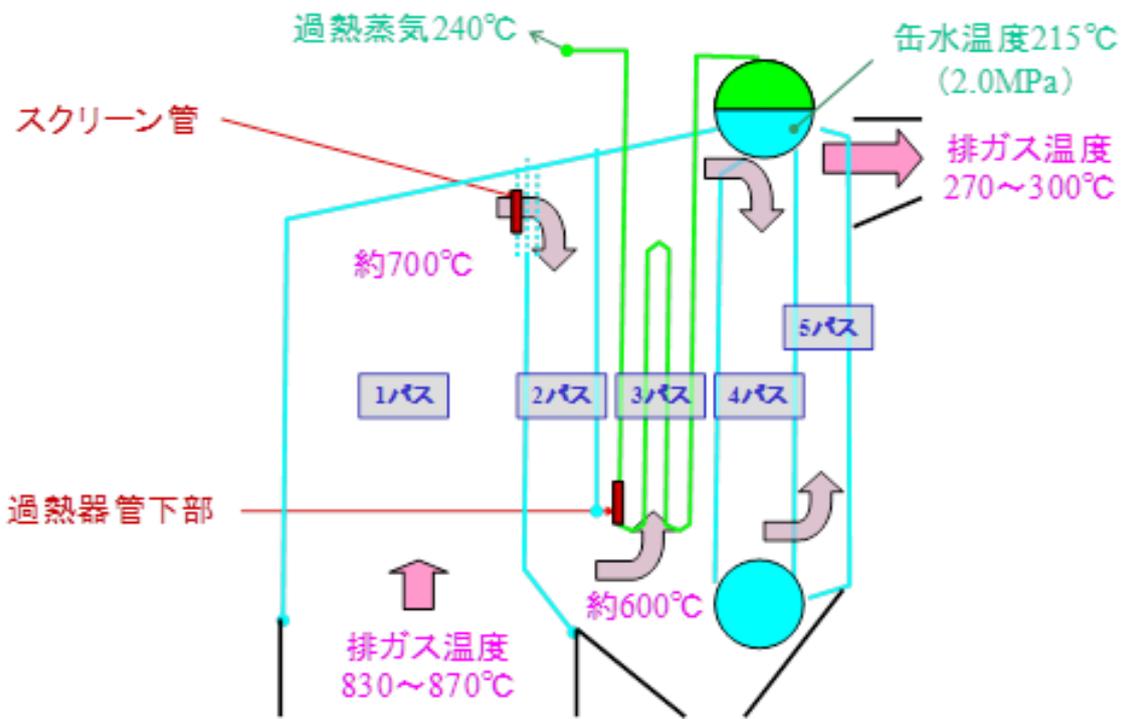


S 市

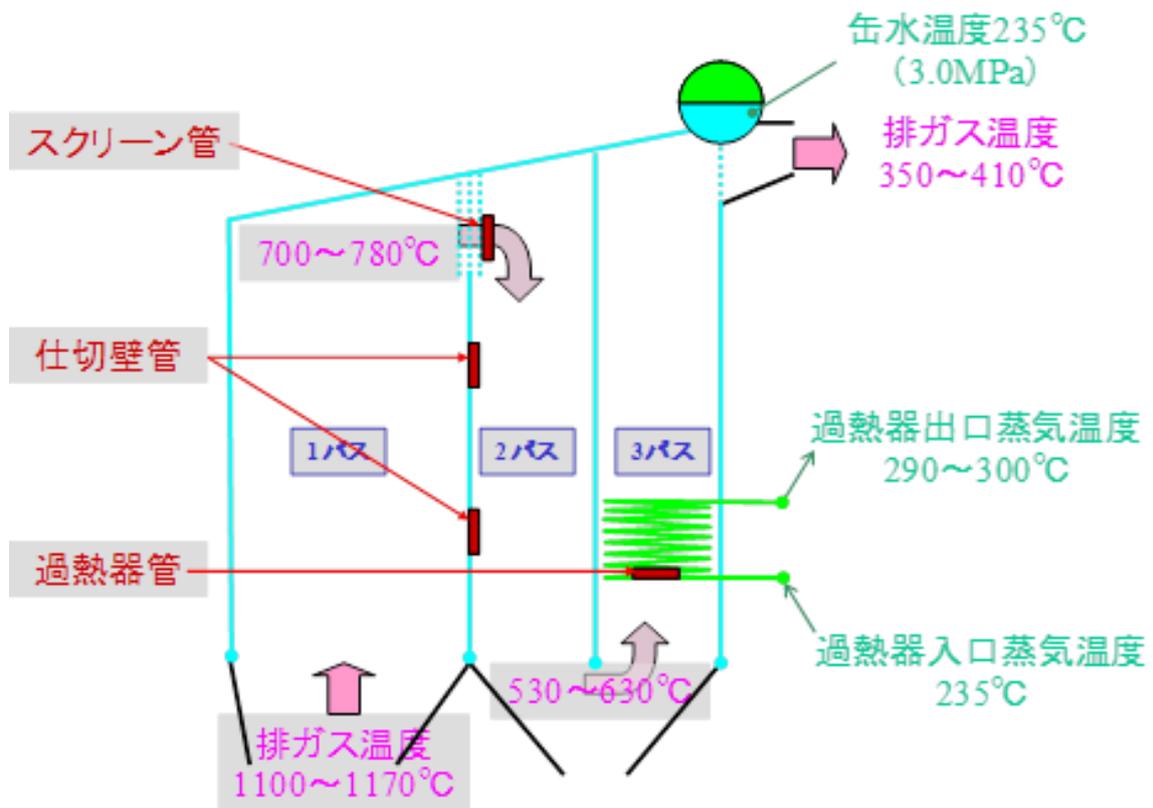
図 3-1-1 調査した 2 プラントのごみ処理フロー

くは排ガスに直接接触しており、灰も付着している。また、発電効率を高めるために過熱器が設置されている。

A市およびS市施設の抜管部位と焼却運転中の各所温度環境を図3-1-2に示す。A市施設の試料採取位置と採取箇所は、スクリーン管および過熱器管であり、付着灰(厚さ最大40mm程度)を5ヶ所から約15g/ヶ所ずつ採取した。また、伝熱管に付着した灰で伝熱管側(界面～約3mm)の部分を「伝熱管側」および付着灰の上に堆積した灰(約3～40mm)を「ガス側」とした(箇所×2種類=10サンプル)。一方、S市施設では、ボイラ伝熱管4箇所(第2パス上部・中央部・下部、第3パス下部)から灰粒子を採取した。それぞれの位置から「伝熱管側」(界面から厚さ数mm程度の白い灰)と「ガス側」(表面側の褐色の灰)の試料を得た(4ヶ所×2=8サンプル)。



A市



S市

図 3-1-2 試料採取位置と運転中の温度環境

3.2 実機廃棄物焼却炉にて採取した付着灰試料および灰付着層の詳細分析

3.2.1 付着灰の観察および元素分析

i) 付着灰の蛍光 X 線分析

A 市および S 市施設にて採取した付着灰の蛍光 X 線分析結果の平均値とその最大値を表 3-2-1 に示す。平均値と最大値が大きく異なっている元素は、付着場所（温度や雰囲気の影響）によって局在化している元素である。本結果より考察できる点を纏めると、付着灰の主成分は、CaO、Na₂O、SO₃、Cl、SiO₂、Al₂O₃ および K₂O である。付着の場所によって局在化している成分は、SO₃、Cl、CuO、PbO および ZnO である。A 市と S 市の焼却炉内における付着灰の大きな違いとして、A 市の付着灰は Cl が高く、S 市は SO₃ の含有率が高い、つまり、A 市の付着灰は塩化物が多く、S 市は硫酸塩が多いといえる。

表 3-2-1 A 市および S 市施設にて採取した付着灰の蛍光 X 線分析結果の平均値とその最大値

	A 市		S 市	
	平均値	最大値	平均値	最大値
SiO ₂	9.8	13.1	8.9	11.2
Al ₂ O ₃	6.9	8.9	4.5	5.8
Fe ₂ O ₃	2.2	3.5	2.2	3.0
CaO	22.9	32.3	21.4	23.9
MgO	2.1	2.9	1.7	2.0
Na ₂ O	10.5	13.5	10.5	14.9
K ₂ O	7.9	13.1	11.5	14.7
SO ₃	9.1	27.5	23.3	28.4
Cl	16.6	19.8	8.7	17.7
P ₂ O ₅	2.3	2.8	2.2	2.9
TiO ₂	1.5	2.0	1.4	1.8
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1
CuO	2.4	5.4	0.7	1.1
ZnO	1.0	1.3	1.0	1.9
PbO	4.3	25.5	1.7	8.6

3.2.2 付着界面の SEM-EDS 分析結果例

一例として、A 市施設から採取した伝熱管-付着灰サンプルの中で、スクリーン管・前方よどみ点のサンプルであるサンプル 2 の分析結果を示す。図 3-2-1 および 3-2-2 は、それぞれ付着層の SEM-EDS 分析結果（最上段：SEM 観察画像、その他：マッピング分析）および伝熱管-スケール界面における定性分析結果（上段：SEM 観察画像、左下：点 A、右下：点 B 分析結果）である。これらの分析結果より、付着層には多層のスケールが観察できる。また、伝熱管-スケール界面における定性分析結果から、伝熱管表面における点 A においては、Cl とともに Na や K が検出されていることから、少量ではあるが NaFeCl_4 や KFeCl_4 が腐食生成物として存在しているものと考察できる。

実施した 12 種のサンプルの分析結果を総括する。SEM-EDS による付着灰の点分析結果（平均）は図 3-2-3 のように纏めることができる。スクリーン管および過熱器管における成分割合の差として特徴的なものは、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および PbO があげられる。中でも Na_2O および Al_2O_3 は過熱器管上で含有率が增大しており、 NaCl や Na_2SO_4 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [1]、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ [2]、 $(\text{Na or K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [3]として存在しているものと考えられる。なお、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ については、別途実施した $\mu\text{-XRD}$ 分析結果でも同定されている。一方、 SiO_2 や PbO はスクリーン管上で含有率が多いが、特に Pb については PbCl_2 [1]、 PbSO_4 [2]として存在しているものと考えられる。Pb が付着位置によって含有率に差が現れる傾向は、Montgomery, *et al.* [4]も実機データとして示しており、その含有量が多くなるにつれて伝熱管の腐食量を増大傾向にあることから、付着位置による Pb の含有量の増減については注意が必要であるといえる。

3.2.3 実機付着灰の各元素の定量分析結果

廃棄物燃焼場における付着機構に関する知見を得るため、実機廃棄物焼却炉内において実際に付着していた灰粒子の元素組成分析を行った。分析したサンプルは、実機廃棄物焼却炉内において伝熱管に付着していた灰である。今回分析を行った元素は、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 SO_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 CuO および Cl の 15 元素である。一般的な灰の分析項目に加え、一般廃棄物灰に多く含まれ、廃棄物燃焼場における伝熱管の腐食問題の因子となる塩素も加えている。使用した分析方法は、原子吸光分析法（ Na_2O 、 K_2O および ZnO ）、燃焼-赤外線吸収法（ SO_3 ）、吸光光度法（ P_2O_5 ）、ICP 発光分光分析法（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO および CuO ）ならびに燃焼-イオンクロマトグラフ法（Cl）である。

表 3-2-2 に、各サンプルの分析結果を示す。本表より、まず、廃棄物焼却炉における付着灰全体の特徴としては、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 および Cl を多く含んでいる。また、採取箇所によって、それらの量にはばらつきが認められる。まず、 Na_2O については、A 市では、界面

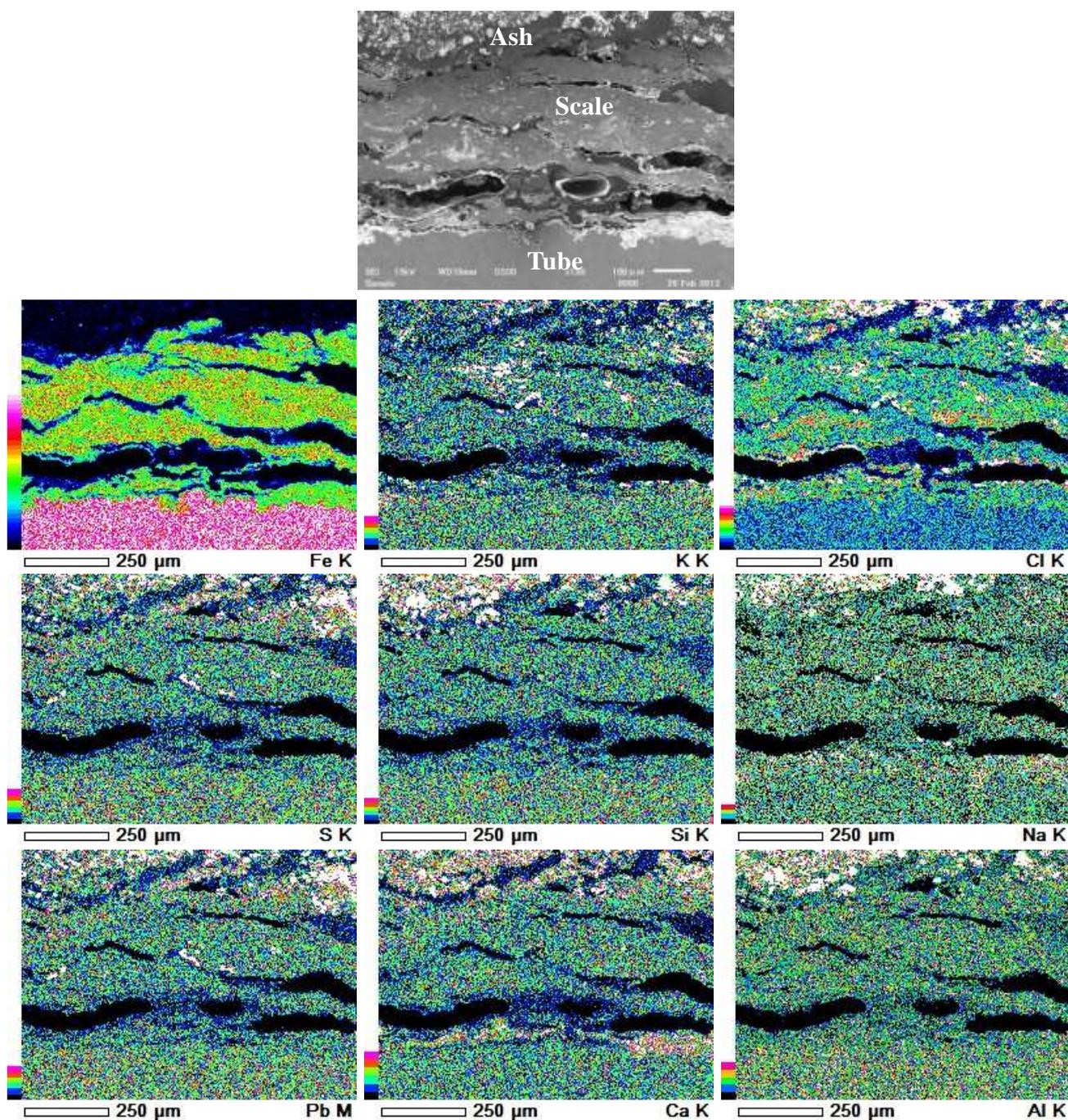


図 3-2-1 SEM-EDS 分析結果（最上段：SEM 観察画像、その他：マッピング分析、サンプル 2：スクリーン管、前方よどみ点、イオンミリング加工）

側よりもガス側に濃縮している傾向があり、特に水冷壁管の付着灰（AA-1WG、AA-1WT）では 2 倍以上の差が生じている。一方、S 市では、このような傾向はなく、ガス側と界面側の差も A 市に比べて小さくなっている。K₂O については、A 市および S 市ともに共通な傾

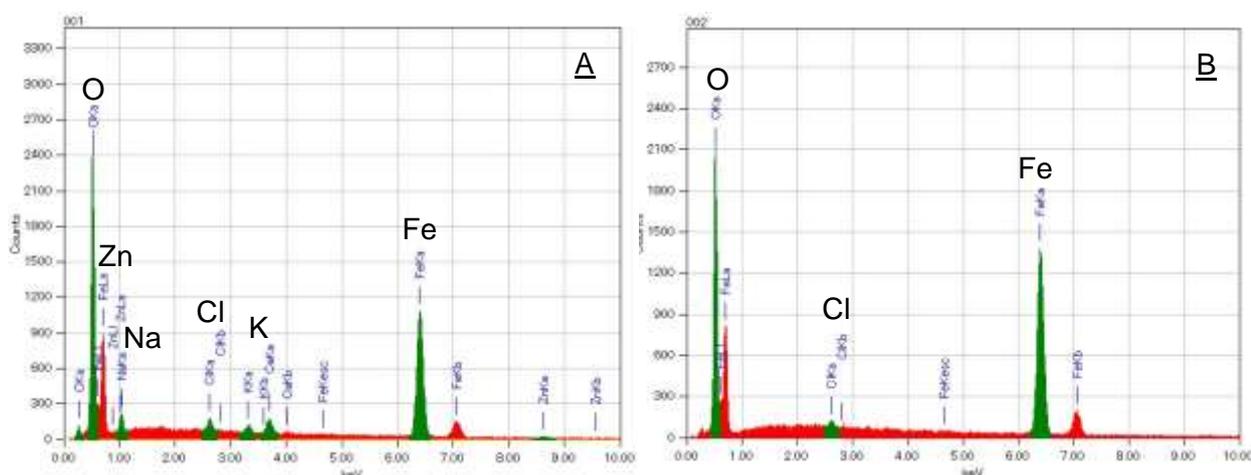
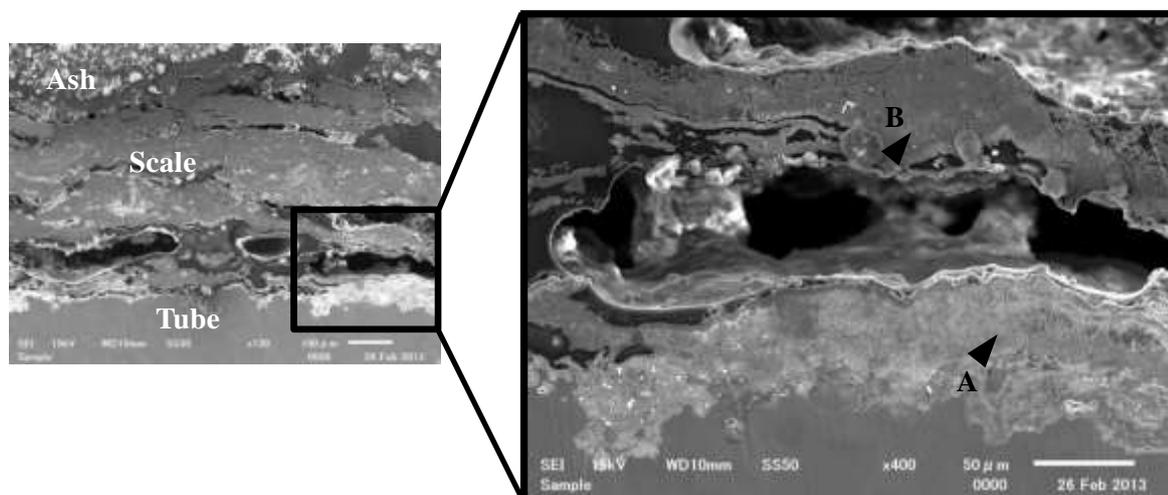


図 3-2-2 定性分析結果（上段：SEM 観察画像、左下：点 A、右下：点 B 分析結果、サンプル 2：スクリーン管、前方よどみ点、イオンミリング加工）

向はないものの、 Na_2O と同様に、水冷壁管の付着灰では 2 倍程度の差がある。 SO_3 については、A 市と S 市での差異が顕著であり、S 市では 20~30% と高濃度になっている。これは、地域によって元の廃棄物の組成にばらつきがあるためであると考察している。Cl については、 SO_3 とは反対に A 市において高濃度になっており、このことから SO_3 と Cl は相反する関係にある可能性を示唆している。また、上記 4 成分を合わせて考察すると、陽イオンである Na_2O および K_2O よりも陰イオンである SO_3 および Cl の方がばらつきは大きく、この違いが付着の程度に影響を与える可能性がある。

3.2.4 灰付着・腐食機構の考察

以上で得られた灰粒子および灰付着層の分析結果を踏まえ、また、既往の研究も参照し、

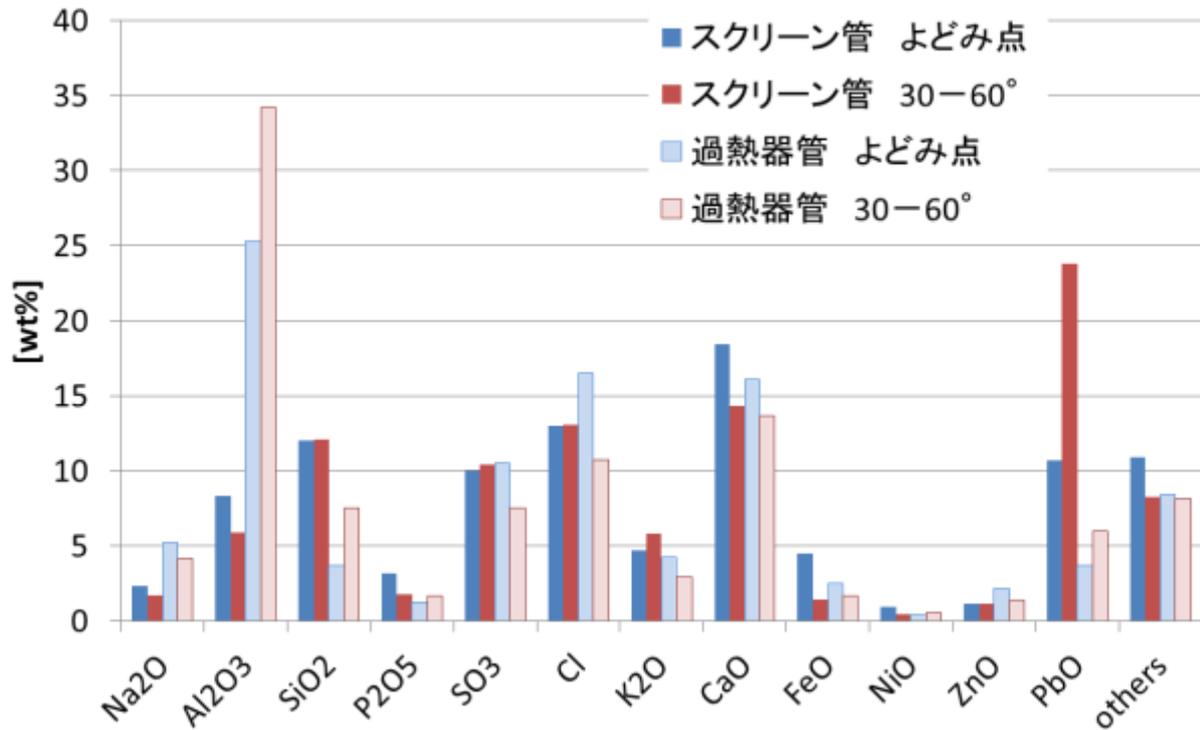


図 3-2-3 各付着位置における付着灰の定量分析結果

表 3-2-2 採取した各灰粒子の成分分析結果

サンプル名	成分	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	CuO	Cl
AA-1WG		13.2	12.9	0.88	10.8	1.98	8.86	4.99	1.51	16.6	1.89	1.81	0.06	0.06	4.09	18.4
AA-1WT		4.24	6.86	1.32	8.2	1.22	5.29	3.02	1.42	8.71	1.15	0.96	0.04	0.04	0.91	20.7
AA-1SG		9.83	8.11	1.21	2.7	2.06	17.5	8.51	3.00	22.0	2.06	1.09	0.07	0.11	1.25	10.7
AA-1ST		9.61	11.5	1.16	4.2	1.91	14.2	7.55	2.52	18.8	1.92	1.09	0.07	0.09	2.56	14.6
AA-3UG		9.64	5.68	1.12	5.1	2.09	14.1	6.90	2.36	26.7	2.20	1.22	0.07	0.09	0.71	11.7
AA-3UT		9.82	8.54	1.18	5.6	1.89	12.4	6.90	2.39	18.5	1.97	1.26	0.07	0.09	1.99	13.7
AA-3UG-1.6M		11.4	6.06	0.63	6.6	1.79	10.1	5.93	2.08	26.6	2.27	1.40	0.08	0.07	1.23	13.0
AA-3UT-1.6M		7.14	6.07	1.14	11.3	2.06	13.5	8.23	2.27	20.8	2.23	1.38	0.07	0.08	2.53	10.6
AA-3UG-3M		9.09	7.45	0.72	8.8	1.67	8.52	9.00	1.43	22.8	1.82	1.25	0.06	0.06	2.93	13.2
AA-3UT-3M		7.61	12.5	0.95	29.2	1.24	5.25	6.54	1.83	9.31	1.00	0.88	0.04	0.05	5.51	3.63
SA-2UPG		12.3	14.9	0.61	15.4	1.55	12.1	5.65	1.88	18.5	1.95	1.11	0.05	0.06	0.37	11.0
SA-2UPT		7.72	13.2	1.65	28.2	1.58	8.98	4.20	1.73	14.3	1.58	1.11	0.07	0.06	0.90	3.93
SA-2MG		8.18	9.54	0.80	22.1	1.76	12.4	5.56	2.19	22.1	2.21	1.39	0.06	0.07	0.38	7.40
SA-2MT		8.22	9.39	1.00	22.6	2.33	14.0	6.34	2.82	20.6	2.31	1.65	0.08	0.08	0.59	3.75
SA-2LG		7.61	8.94	0.75	27.4	2.03	11.8	5.34	2.12	22.5	2.13	1.40	0.07	0.07	0.37	6.56
SA-2LT		8.64	11.5	0.93	29.0	2.05	10.9	5.03	2.34	18.4	1.88	1.53	0.07	0.07	0.76	2.26
SA-3LG		9.65	11.8	0.67	16.4	1.59	11.6	4.95	1.91	20.7	1.97	1.06	0.07	0.06	0.37	10.3
SA-3LT		9.21	11.1	0.85	30.2	1.73	7.87	3.85	2.32	18.3	1.48	1.17	0.08	0.05	1.00	4.62

灰付着・腐食機構を考察する。

灰付着・腐食機構を、文献[2]の結果と本研究で得られた分析データを比較して、**図 3-2-4**に示す。今回の対象サンプルの伝熱管（スクリーン管、過熱器管：図中右下の Evaporator および Super heater）の運転中の表面温度は、図中の下側矢印で示したとおりの温度域であり、今回の分析結果は既往の研究とほぼ同様の化合物存在形態になっている。つまり、今回の対象サンプルの条件では、スケール-伝熱管界面においては塩化物が濃縮するものと結論できる。

既往の文献[1, 5, 6]で整理された機構について、**図 3-2-5**のとおり纏めた。今回の分析結果では、スケール-伝熱管界面にアルカリ塩化物が存在しており、これは図中の熔融塩腐食に対応するものと考えることができる。同時に、酸素および触媒（ Fe_2O_3 、 PbO などの金属酸化物）の共存下で一定の温度域において、いわゆる次式で示す Deacon 反応が進行する。



これにより Cl_2 の分圧が上昇し、次式によって直接 Fe 素地が腐食する。



その後、酸素が共存すると下記の反応が進行し、発生する Cl_2 によって腐食が継続される。



本研究における対象サンプルにおいても、低融点熔融塩のスケール内部への浸入と同時に(1)式～(3)式の反応が起こっているといえる。

	R. W. Bryers (1996)			This study	
Granular porous deposit	Na ₂ SO ₄ , KOH, SiO ₂ , Mg ₂ SiO ₄ , NaCl, KCl, Al, CaCO ₃ , PbO, CaSO ₄ , 4PbO, PbSO ₄	(Na K) ₂ SO ₄ , SiO ₂ , K ₂ Pb(SO ₄) ₂ , CaSO ₄ , Al, Na ₂ SO ₄ , Zn ₂ SO ₄ , PbSO ₄	CaSO ₄ , KAl(SO ₄) ₂		
Recrystallized molten salt	Amber PbO, PbSO ₄	White (Na K) ₂ SO ₄	White (Na K) ₂ SO ₄ , K ₂ Pb(SO ₄) ₂	NaCl, KCl, CaSO ₄ , MgO, Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , SiCl ₄ *	
Mixed oxide adherent to deposit	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , (Na K) ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , (Na K) ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , (Na K) ₂ SO ₄		
Mixed oxide layer adherent to substrate	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeS	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ *	α-Fe ₂ O ₃ *
Mixed oxide-salt interface	Red α-Fe ₂ O ₃ powder	Red α-Fe ₂ O ₃ powder	Red α-Fe ₂ O ₃ powder		
Metal – scale interface	FeCl ₂ continuous gold layer	FeCl ₂ continuous gold layer	FeCl ₂ , FeS Discontinuous white and blue-black layer	Fe Chloride	Fe Chloride
				Na/K Chloride	
Tube metal	149 - 260°C	316 - 427°C	482 - 593°C	Evaporator	Super heater

図 3-2-4 付着界面における化合物の存在形態 (文献[2]および本研究結果を基に整理)

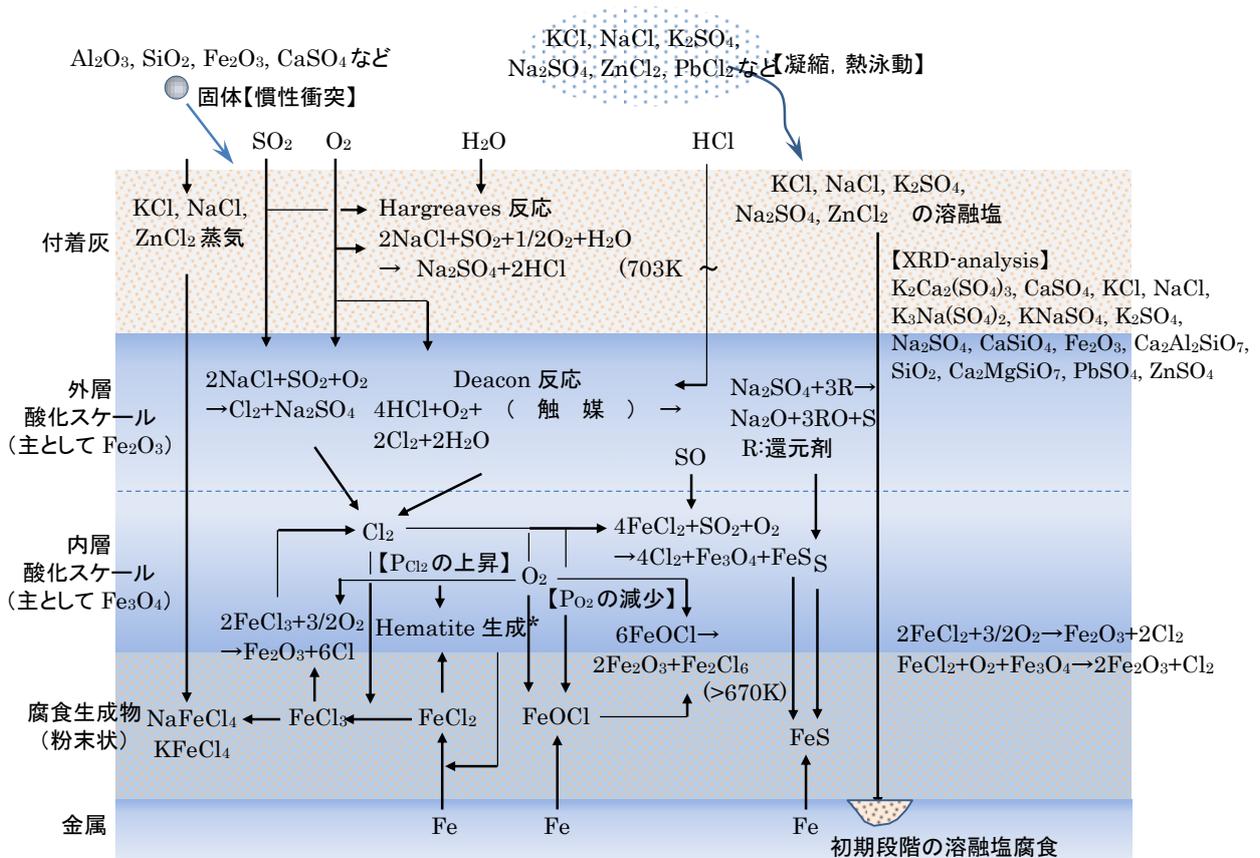


図 3-2-5 廃棄物焼却炉内における伝熱管腐食・付着機構

3.3 高温濡れ性試験

廃棄物焼却炉内で生じている灰付着現象は、伝熱管表面に付着する灰粒子と伝熱管表面との相互作用が主因である。従来、研究代表者らは、微粉炭燃焼場での灰付着現象に関する研究成果[7]にて、灰付着現象は伝熱管表面上に付着した熔融灰粒子が形成する接触角の大きさが重要なパラメータであることを報告している。よって、廃棄物の場合もこの結果が成立すると考え、熔融させた模擬灰粒子の伝熱管表面上での高温濡れ性試験を実施した。

3.3.1 試験装置および測定方法

測定装置の概要を図 3-3-1 に示す。横型の電気炉からなっており、試験片台座に模擬灰試料をのせ、試料が水平で中央にあることを確認し磁性反応管の両端にあるのぞき窓より模擬灰試料の熔融状態を撮影した。測定に使用した模擬灰試料の組成は、モルベースで $KCl : NaCl : K_2SO_4 : Na_2SO_4 : PbCl_2 = 22.5 : 22.5 : 22.5 : 22.5 : 10.0$ である。混合試薬の作成において試薬の完全に均一にするため前処理として、2 時間加熱した後にメノウ乳鉢にて粉碎混合した。測定では模擬灰試料を 0.0550g 秤量し、ハンドプレス機にて成形してペレットにした。試験片は、溶射材料ならびに比較材料として SUS304 および SS400 を使用した。溶射材料の母材には SUS304 (縦 2 cm×横 2 cm×高さ 1 mm) を使用した。ガス流量は 300 cc/min とし、模擬燃焼排ガスのガス組成は表 3-3-1 に示す。なお、比較のため、空気雰囲気でも同様の接触角測定試験を行った。

以上の条件で高温濡れ性の測定を行った。撮影した画像を画像処理ソフトを用いて、接触角を測定した。なお、接触角は試験片の表面粗さに影響されるため、測定した接触角を表面粗さによって補正する必要がある。ここでは、Wenzel によって提案された補正式を使用した。

$$M \cos \theta = \cos \theta' \quad (4)$$

ここで、 M は表面粗さによる表面積増加係数である。 M の値は式 (5) [8] によって求めた。

$$M = 1 + (2Rz/Sm)^2 \quad (5)$$

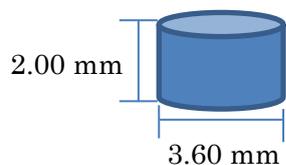
ここで、 Rz [μm] は 10 点の平均粗さ、 Sm [μm] は凹凸の平均間隔長さで、JISB0601 で規定されている。これらの値は、表面粗さ計を用いて測定した。表 3-3-2 に、本試験で使用したすべての溶射材の M 値を示す。

3.3.2 測定結果および考察

高温濡れ性試験では、プロジェクト期間中、より良い溶射材を探索するために、フィードバックを 2 回実施、合計 3 セットの異なった溶射材料について試験を実施した。

i) 第1回

図 3-3-2 には、500°Cにおける No.1-1~1-4、1-7、1-8 および比較のために No.2-1（最もよい候補材料の一つ）の熔融状況の写真を示す。500°Cにおいて試験ペレットは完全に熔融しているが、試験片によってその形状が大きく異なることが観察できる。No.1-3、1-7 および 1-8 は熔融して試験片の形状が崩れ、試験片表面に流れでていることがわかる。一方、No.2-1、1-1 および 1-2 などではペレットは熔融しているものの試験片には流れず、そのままの形状を保っている。なお、No.1-5 および 1-6 は図 3-3-3 に示すように測定中に熔融試料からの発熱ペレットの接触角を測定することはできなかった。相分離の原因として Ti と Cl の高温反応によって、低融点化合物の $TiCl_x$ が生成したためと考えられ、この系の溶射材料は焼却



成形した試験ペレットの寸法

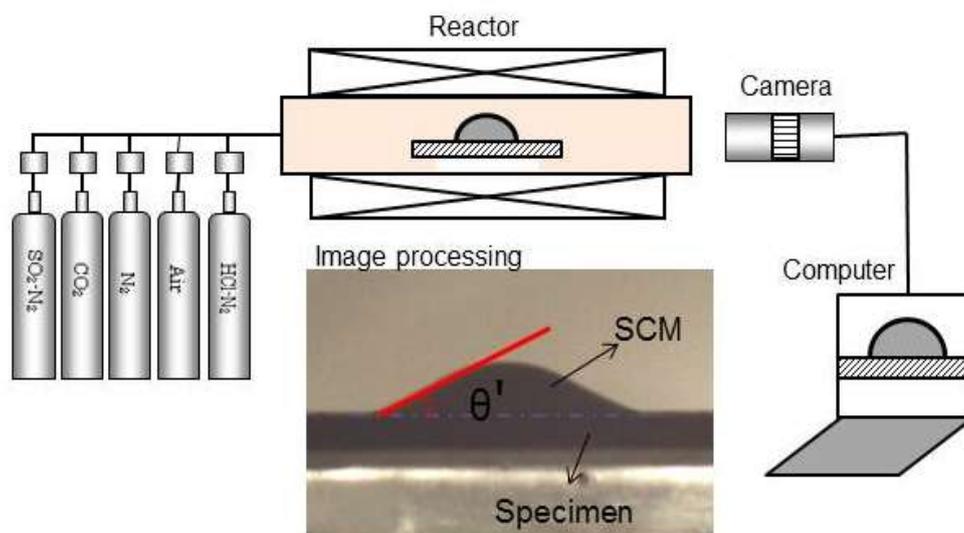
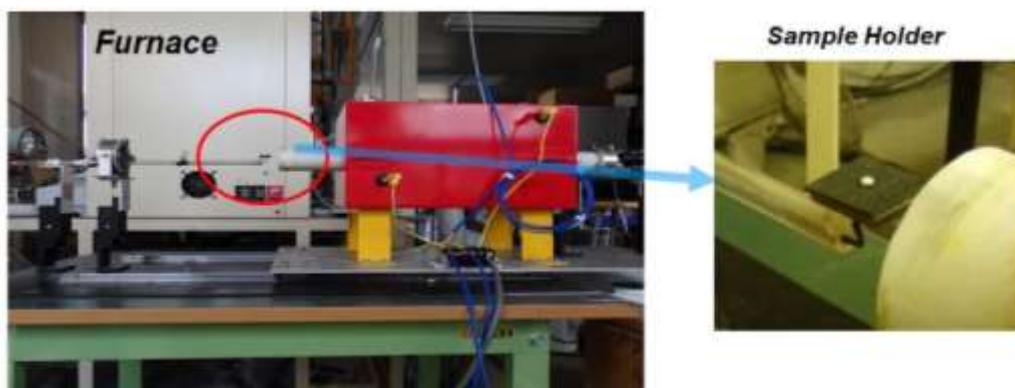


図 3-3-1 高温濡れ性試験装置の概要

表 3-3-1 模擬排ガス条件のガス組成

ガス	組成
O ₂	4.0 vol%
CO ₂	15.0 vol%
SO ₂	50 ppm
HCl	1000 ppm
N ₂	Bal.

表 3-3-2 表面粗さによる表面積増加係数 M の実測値

No.	Coating/Specimen	M	No.	Coating/Specimen	M	No.	Coating/Specimen	M
1-1	Fusible NiSA-a	1.274	2-1	Fusible NiSA-c	1.211	3-1	NiSA-c+NiCrP	1.204
1-2	Fusible NiSA-b	1.281	2-2	SiC Coating	1.025	3-2	NiSA-c+Ni-P	1.232
1-3	NiCr-TS	1.282	2-3	AlN Coating	1.043	3-3	NiSA-c+BN-Al	1.019
1-4	NiCr-WEL	1.243	2-4	ZrSiO ₄ Coating	1.052	3-4	BN-Al	1.019
1-5	Ti alloy-1	1.275	2-5	BN 1 Coating	1.033	3-5	625	1.230
1-6	Ti alloy-2		2-6	BN 2 Coating	1.009	3-7	SS400	1.007
1-7	SS400	1.007	2-7	SS400	1.007	3-8	SUS304	1.019
1-8	SUS304	1.019	2-8	SUS304	1.019			

炉の溶射材料に向かないと判断した。

図 3-3-4 に、空気雰囲気および排ガス雰囲気における M 値で補正後の接触角を示す。空気雰囲気では 400~600°Cにおいて No.2-1、1-1 および 1-2 の接触角の値が大きく、他の試験片の接触角の値は小さくなっている。また、排ガス雰囲気は、No.2-1、1-2 および 1-1 では 400~500°Cで接触角が 90°以上になっている。

ii) 第 2 回

第 2 回目の溶射材料における接触角の測定結果を図 3-3-5 に示す。排ガス雰囲気では No.2-1 および 2-6 試験片が 500°Cで高い接触角を示し、有望な候補材料と選定された。なお、測定終了後に、No.1-8 (SUS304)、2-1 および 2-6 試験片の界面を観察するため、エポキシ樹脂で界面付近の試料を注意深く固化させ、その後にダイヤモンドカッターで切断して鏡面研磨した。その結果、No.1-8 試験片では、模擬灰 (SCM) により保護層がかなり腐食されていることが観察できた。試験片に含まれる Fe は保護層の外側の模擬灰層まで移動し、一方、Cl は試験片の中の金属層まで移動していることが SEM-EDS 分析にて確認できた。高温腐食機構において Cl は、FeCl₂(g)を形成する重要な元素であり、高温腐食を促進する元素である。

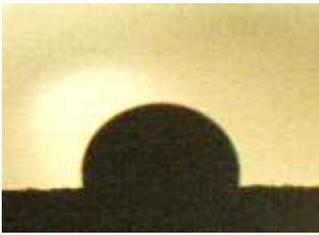
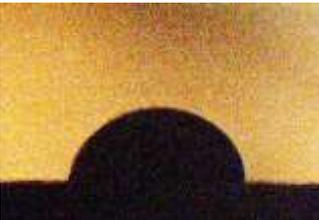
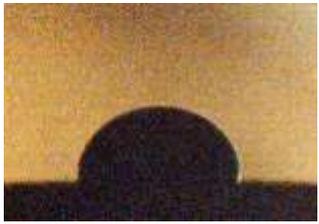
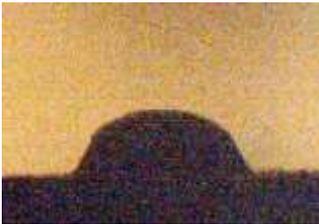
試験片	空気雰囲気	排ガス雰囲気
No. 2-1		
No. 1-1		
No. 1-2		
No. 1-3		
No. 1-4		
No. 1-7		
No. 1-8		

図 3-3-2 500℃における試料ペレットの形状変化（空気雰囲気および排ガス雰囲気）

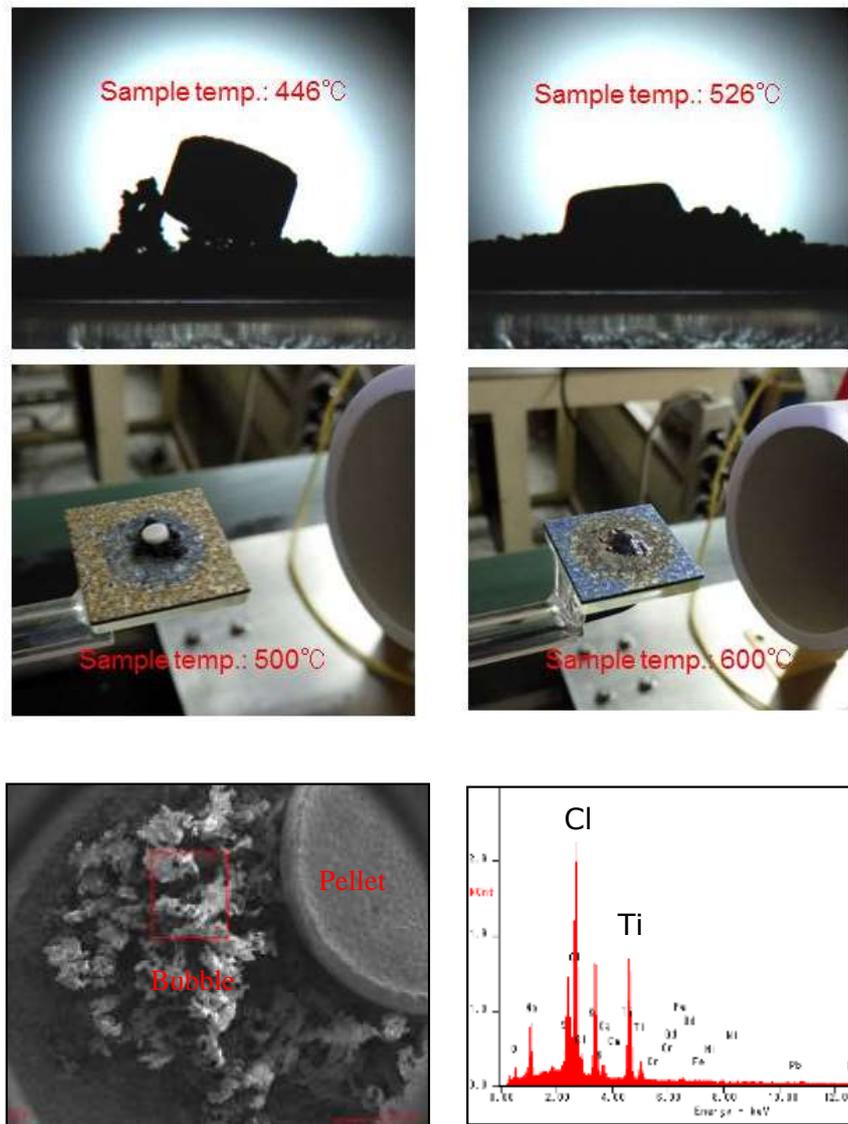


図 3-3-3 No.1-5 試験片における試料ペレット発泡現象と相分離生成物の SEM-EDS 分析

一方、No.2-1 では Fe は模擬灰層まで移動しておらず、試験片の表面における Ni/Cr 比は変化しておらず、高温腐食がほとんど進行していないことが確認できた。しかし、試験片 No.2-6 では、BN 保護層が破壊されており、試験片金属は SCM によって腐食されていたため、候補材料から除外した。

iii) 第 3 回

図 3-3-6 に、空気雰囲気および排ガス雰囲気で 500°C における試料ペレットの形状変化の写真を示す。また、図 3-3-7 には高温濡れ性試験の前と終了後の試料ペレットの上からみた形状と溶融した模擬灰のコーティング面への染みこみや流出具合を示す。図 3-3-8 には第 3 回目の空気および模擬排ガス雰囲気における各種試験片の接触角の測定結果を示す。これらの結果から、試験片 No.3-3 は高い接触角の値を示したにも関わらず、図 3-3-7 の上からの

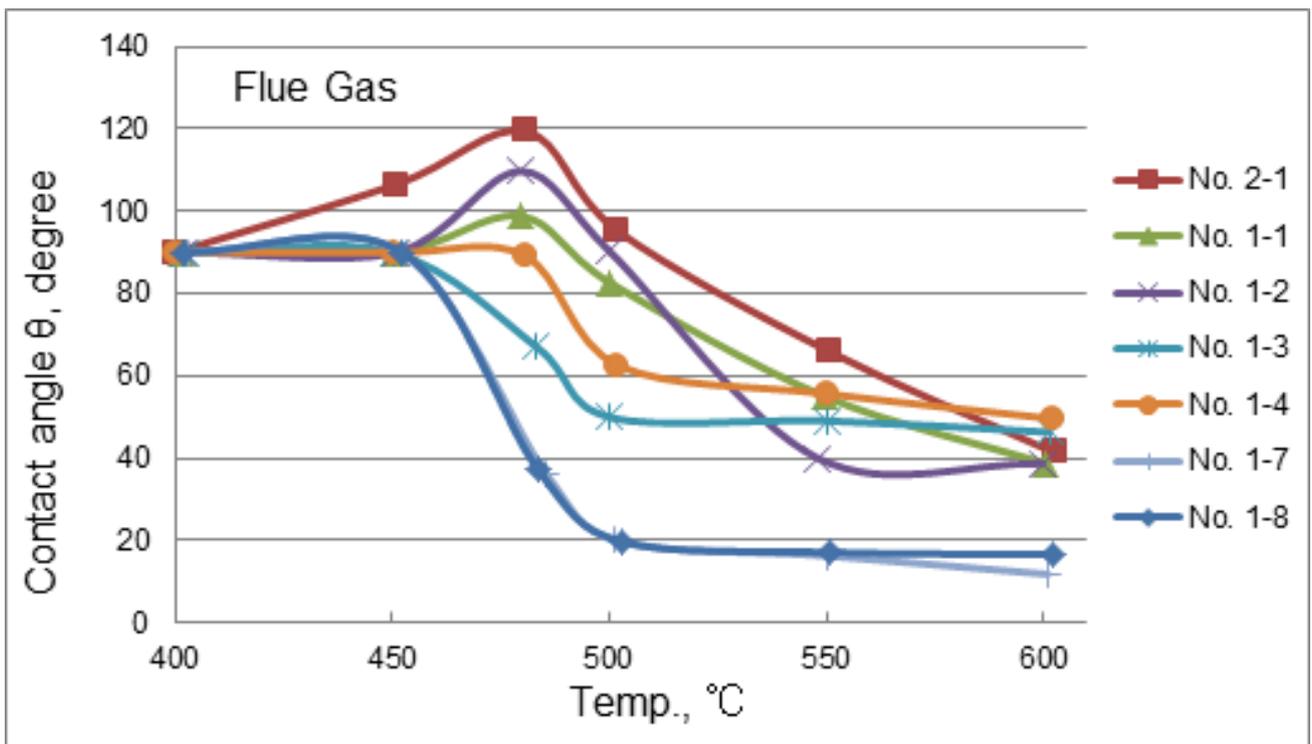
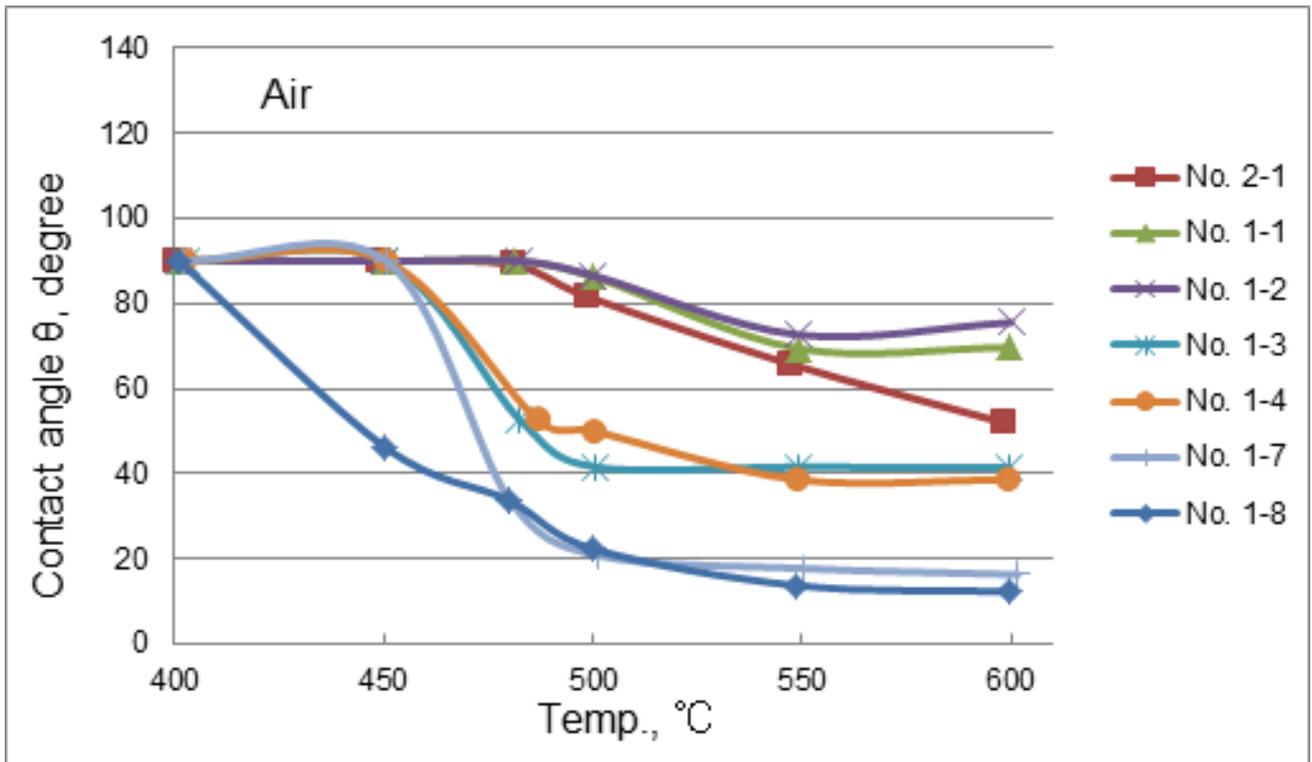


図 3-3-4 第1回目の空気および模擬排ガス雰囲気における各種試験片の接触角の測定結果

写真でわかるようにコーティングした粒子間に溶融した模擬灰が染み込み、流れており、腐食防止材料として適していないと判断され。試験片 No.3-1 は空気雰囲気では高い接触角を

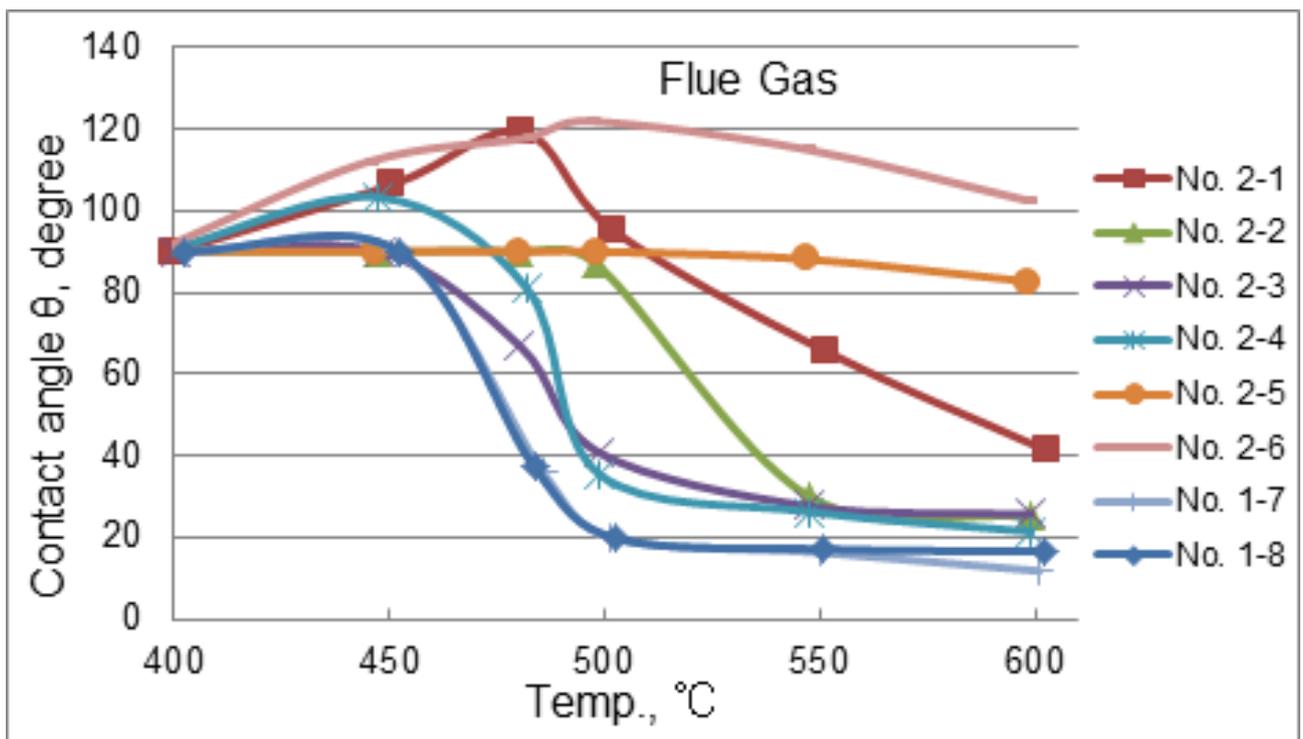
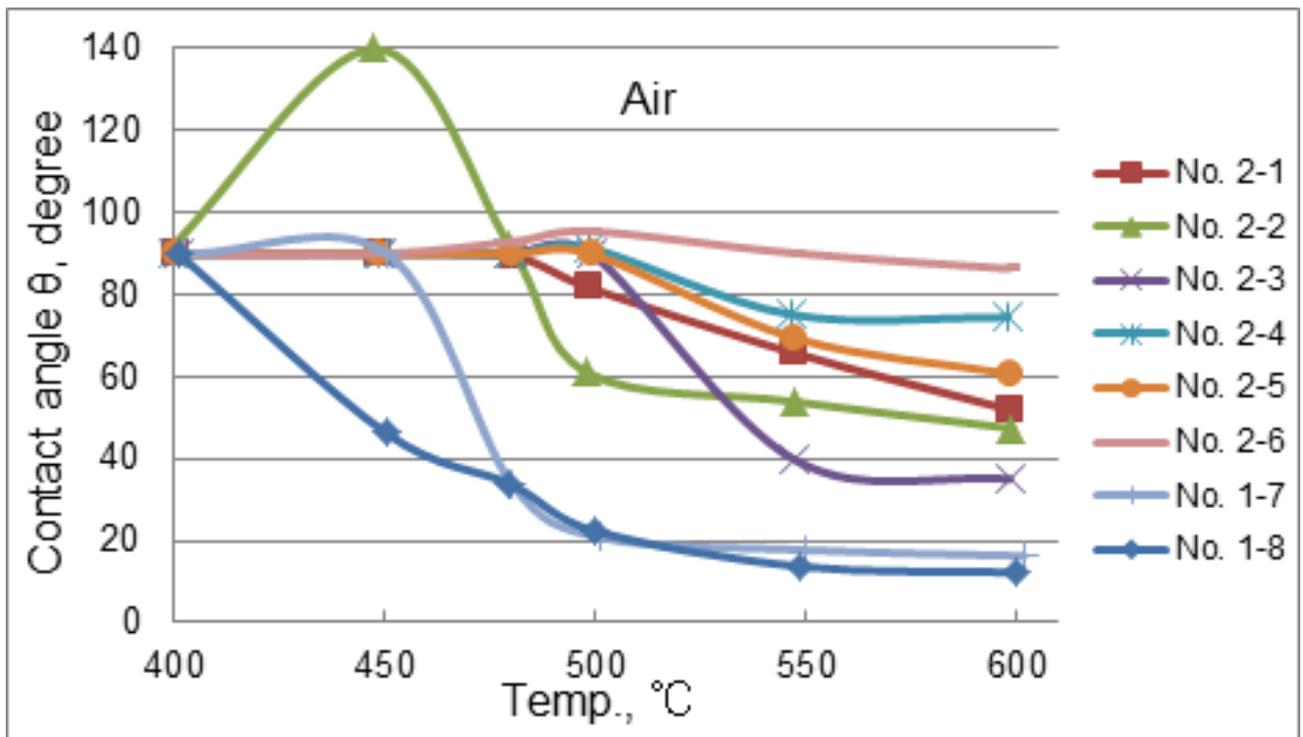


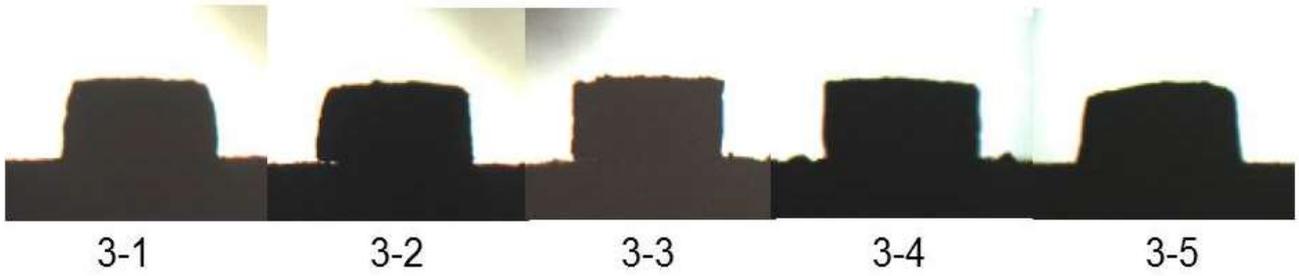
図 3-3-5 第2回目の空気および模擬排ガス雰囲気における各種試験片の接触角の測定結果

示したが、排ガス雰囲気の接触角の値は低く、候補材料に適さないと判断した。

以上、3回にわたる高温濡れ性試験の結果を総合すると、空気雰囲気および排ガス雰囲気ならびに雰囲気温度を変化させても No.2-1 である NiSA-c が最適な溶射材料であると判断で

きる。

Air



Flue gas

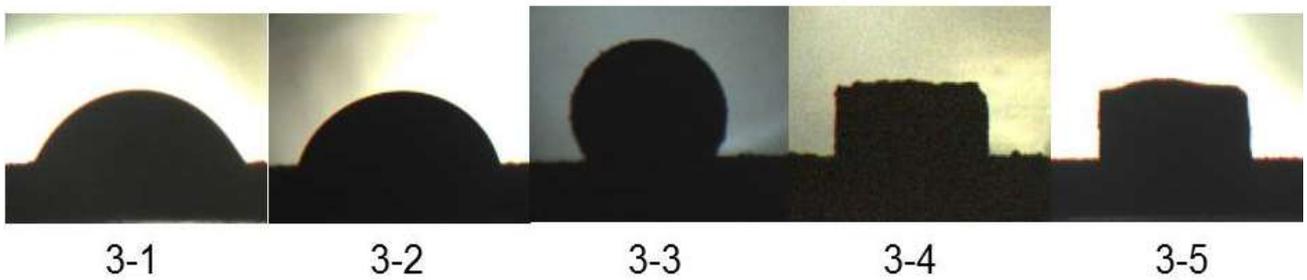


図 3-3-6 第3回目の空気雰囲気および排ガス雰囲気、500°Cにおける試料ペレットの形状変化

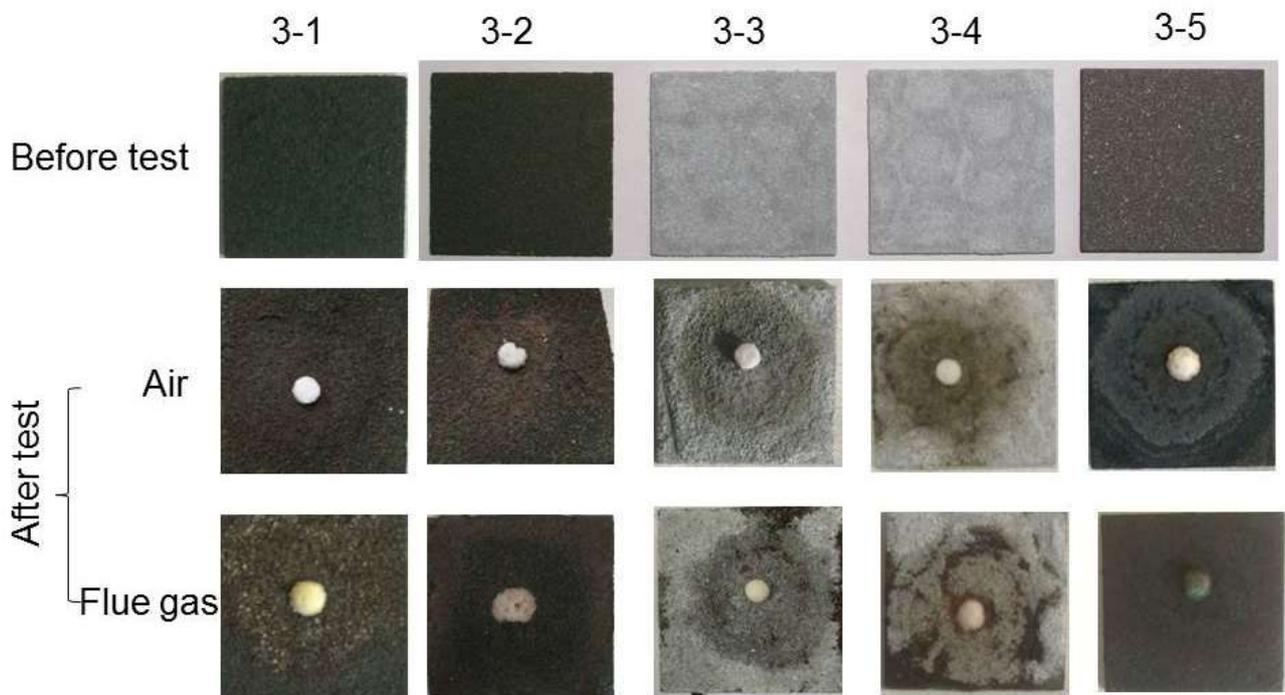


図 3-3-7 第3回目の高温濡れ性試験の前と終了後の試料ペレットの形状（上からの写真）

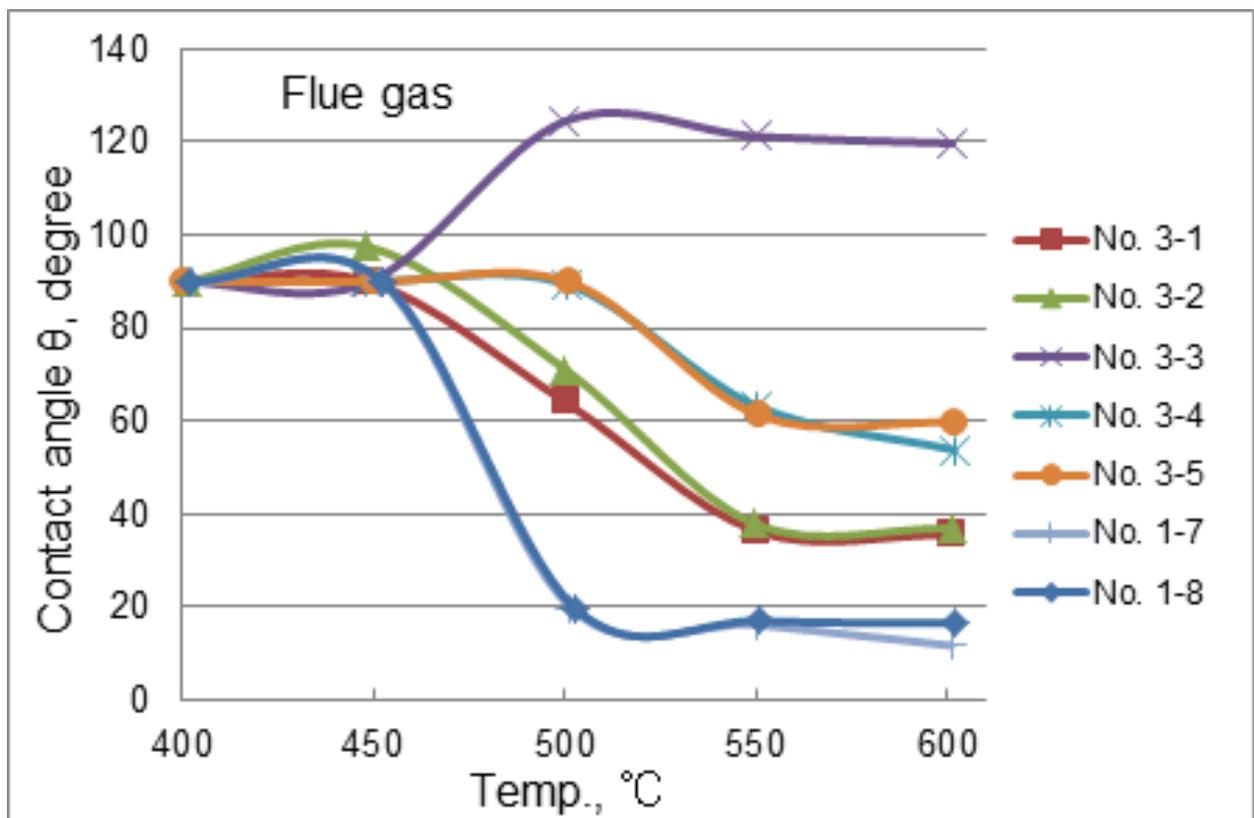
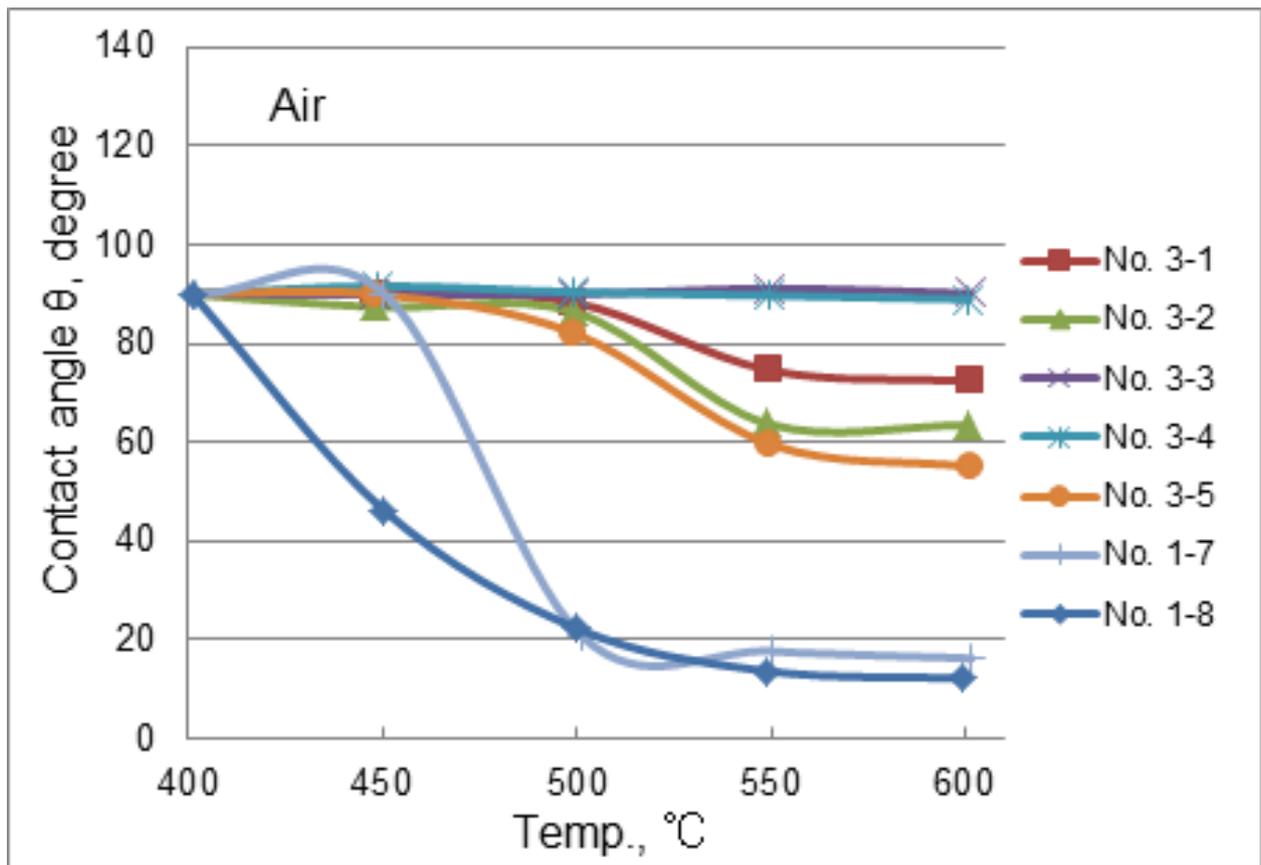


図 3-3-8 第3回目の空気および模擬排ガス雰囲気における各種試験片の接触角の測定結果

3.4 高温腐食試験

廃棄物燃焼場の場合、灰付着現象は、灰の溶融現象のみならず、伝熱管表面で生じる化学腐食現象も影響する。したがって、各溶射材の高温腐食試験を実施した。

3.4.1 試験装置および測定方法

高温腐食試験で使用した実験装置の概略を**図 3-4-1**に示す。ガス組成は高温濡れ性試験のガス組成(**表 3-3-1**)と同じとし、1L/min で供給した。使用した模擬灰の組成を**表 3-4-1**に示す。SCM と Al_2O_3 を表に示す割合で混合した。模擬灰は試験片に塗布し、500°C、20 時間の暴露試験を行った。試験終了後に塗布した模擬灰を金属ブラシで完全に除去し、試験前後の質量変化を測定して腐食量を算出した。

3.4.2 測定結果および考察

先の高温濡れ性試験同様、プロジェクト期間中、より良い溶射材を探索するために、フィードバックを2回実施、合計3セットの異なった溶射材料について試験を実施した。

i) 第1回

図 3-4-2に、第1回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面の写真を示す。写真は、上から模擬灰を塗布する前の試験片表面、実験前の模擬灰を塗布した表面、試験終了後の表面、塗布した灰を除去した試験片表面の写真である。**図 3-4-3**には第1回目の高温腐食試験による試験片の質量減少量[mg/cm^2]を示す。本図からわかるように腐食量が大きいのは、カーボンスチール (No.1-7) および SUS304 (No.1-8) であり、SCM 含有率が高く、 Al_2O_3 含有率の少ない Ash 1の方が腐食量は多くなっている。腐食量が小さかったのは、このシリーズでは No.1-1 および 1-2 であり、高温濡れ性試験の結果および表面腐食の SEM 観察結果を踏まえ、No.1-2 が良好な材料であると選定した。

ii) 第2回

図 3-4-4に、第2回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面の写真を示す。写真は、上から模擬灰を塗布する前の試験片表面、実験前の模擬灰を塗布した表面、試験終了後の表面、塗布した灰を除去した試験片表面の写真である。**図 3-4-5**には第2回目の高温腐食試験による試験片の質量減少量[mg/cm^2]を示す。本図からわかるように、腐食量がゼロもしくは多少の増加が認められたのは、No.2-1、2-2、2-3、2-4、2-5 および 2-6 である。高温濡れ性試験の結果および表面腐食の SEM 観察結果から、No.2-1 が最も良い材料と選定した。

iii) 第3回

図 3-4-6に、第3回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面の写真を示す。写真は、上から模擬灰を塗布する前の試験片表面、実験前の模擬灰を塗布した表面、試験終了後の表面、塗布した灰を除去した試験片表面の写真である。**図 3-4-7**には第3回目の高温腐食試験による試験片の質量減少量[mg/cm^2]を示す。本図からわかるように腐食量の

少なかったのは、No.3-1 および 3-2 であった。高温濡れ性試験の結果および表面腐食の SEM 観察結果から、No.3-1 が最も良い材料と選定した。また、**図 3-4-8** に、すべてのシリーズで、同じ材質の試験片 (No.1-7、3-7 (SS400)、1-8、3-8 (SUS304)、1-2 および 2-1) を比較した結果を示す。本図からわかるように、腐食量に多少の差異があるものの、傾向的にほぼ一致していることがわかる。

以上の高温濡れ性および高温腐食試験から、候補材料として No.2-1 が最も良い材料で、次点として No.1-2 および 3-1 を選定した。**図 3-4-9** に、排ガス雰囲気中で 500°C 条件における高温腐食による質量減少と接触角との関係を示す。本図より、No.2-1 は腐食量がほぼゼロであり濡れ性も低い。なお、接触角 120° 付近の材料は、腐食量も小さく良好な結果を示したものの、コーティング層を構成する成分粒子の粒子間の焼結を進行させることができず、そのため、コーティング層の物理的強度が弱く、伝熱管のコーティング材料として不適格であると判断し除外した。

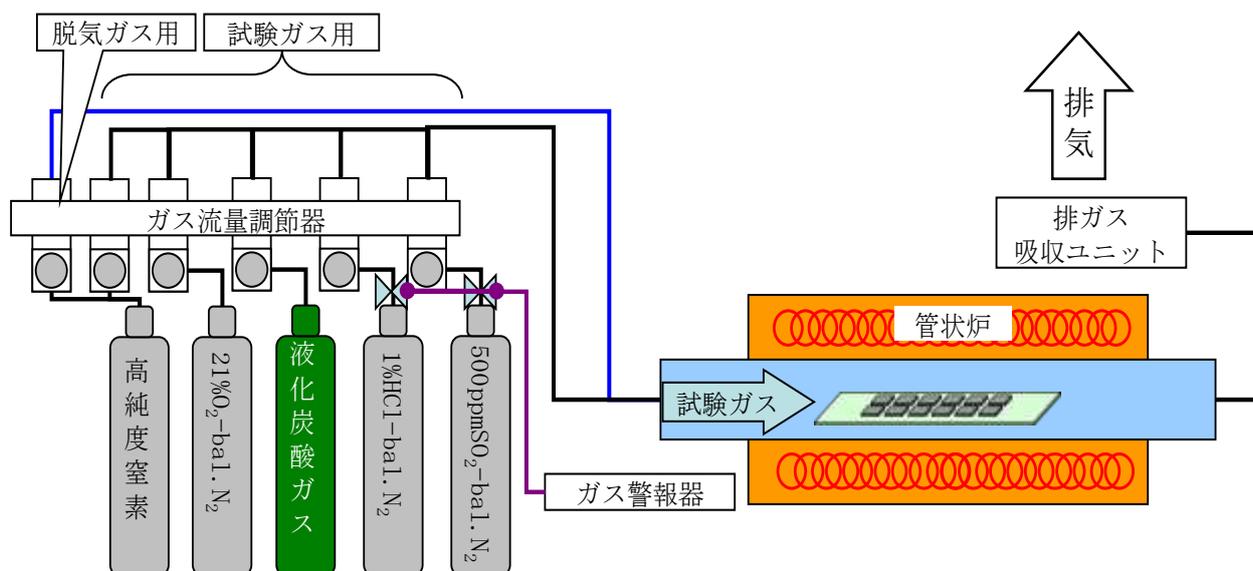
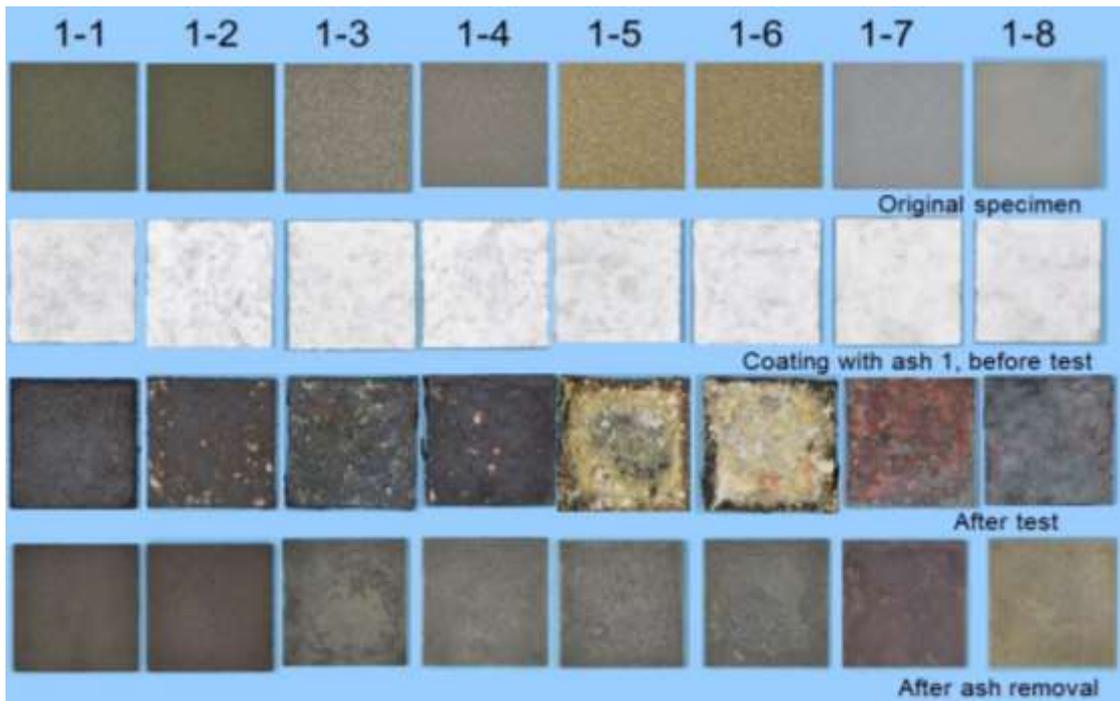


図3-4-1 高温腐食試験装置

表 3-4-1 高温腐食試験に使用した模擬灰の組成

	X [mol%] SCM	$1-X$ [mol%] Al_2O_3
Ash 1	50	50
Ash 2	20	80

Ash 1



Ash 2

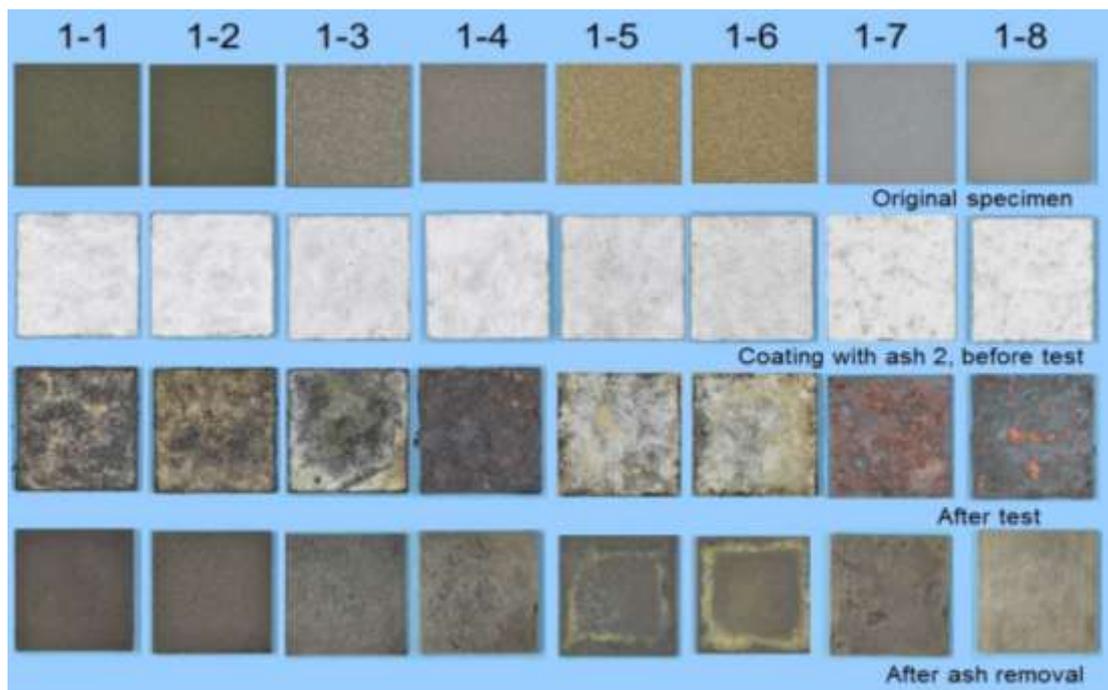


図3-4-2 第1回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面写真

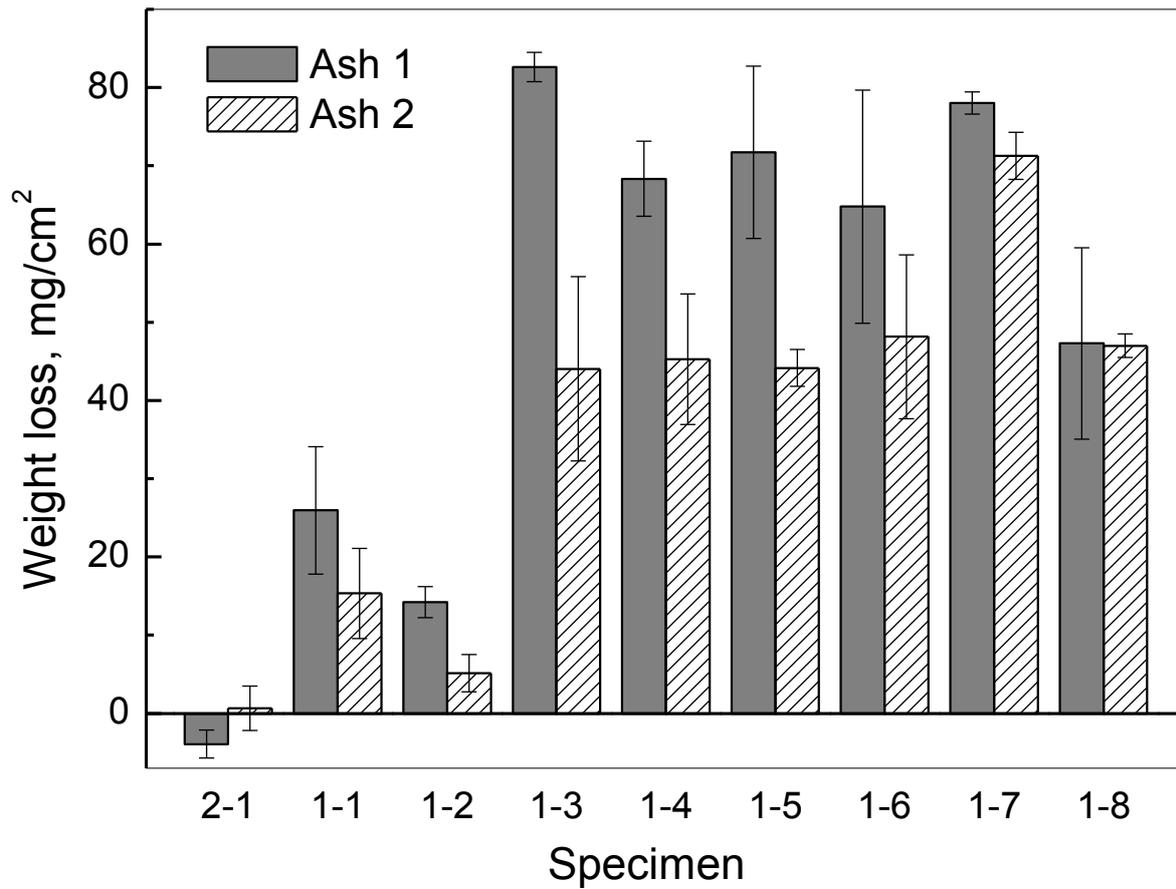
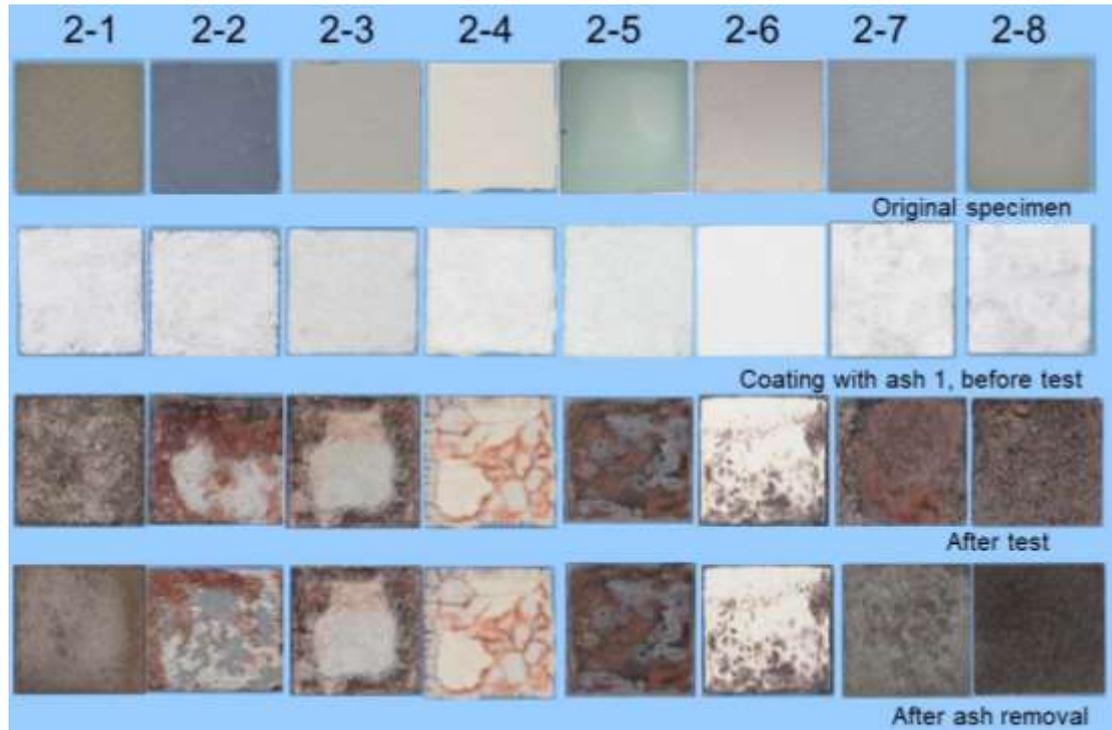


図 3-4-3 第 1 回目の高温腐食試験による試験片の質量減少

Ash 1



Ash 2

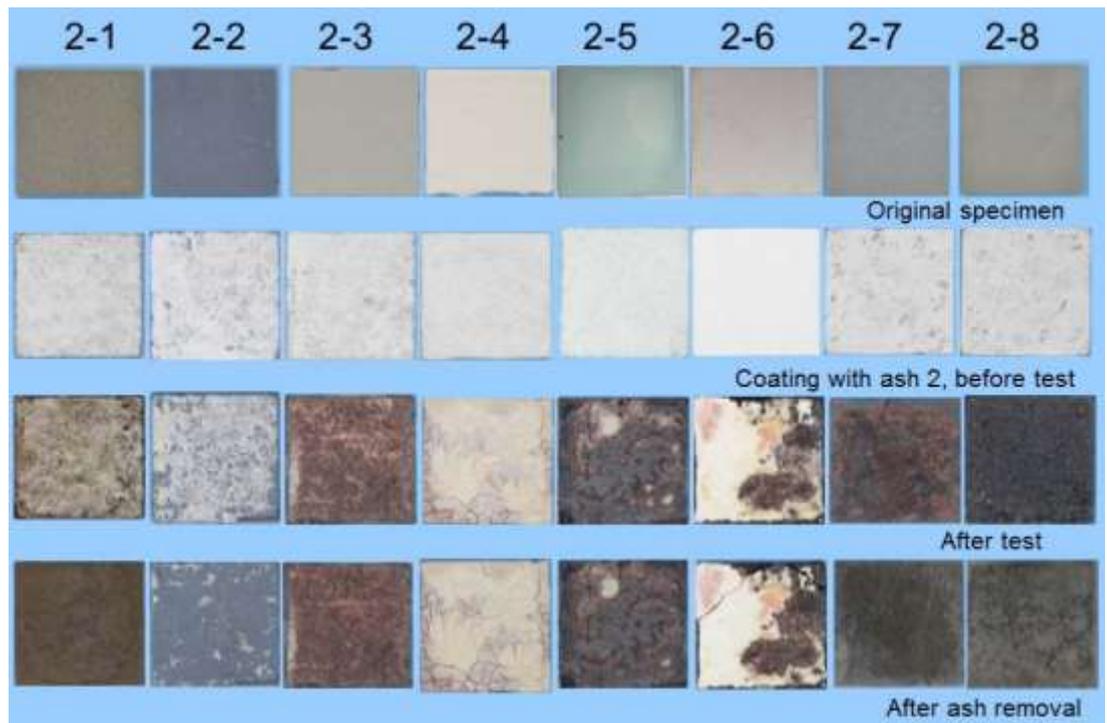


図 3-4-4 第 2 回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面写真

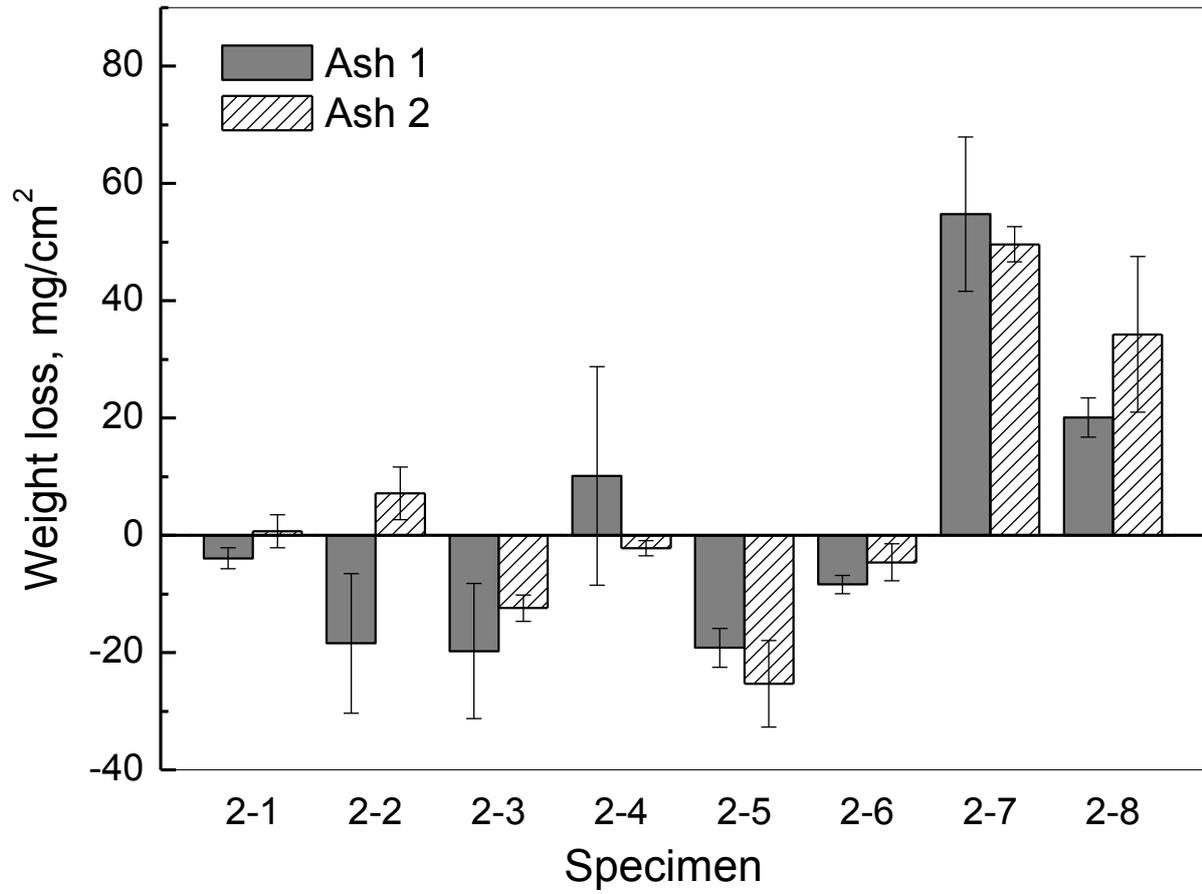


図 3-4-5 第 2 回目の高温腐食試験による試験片の質量減少

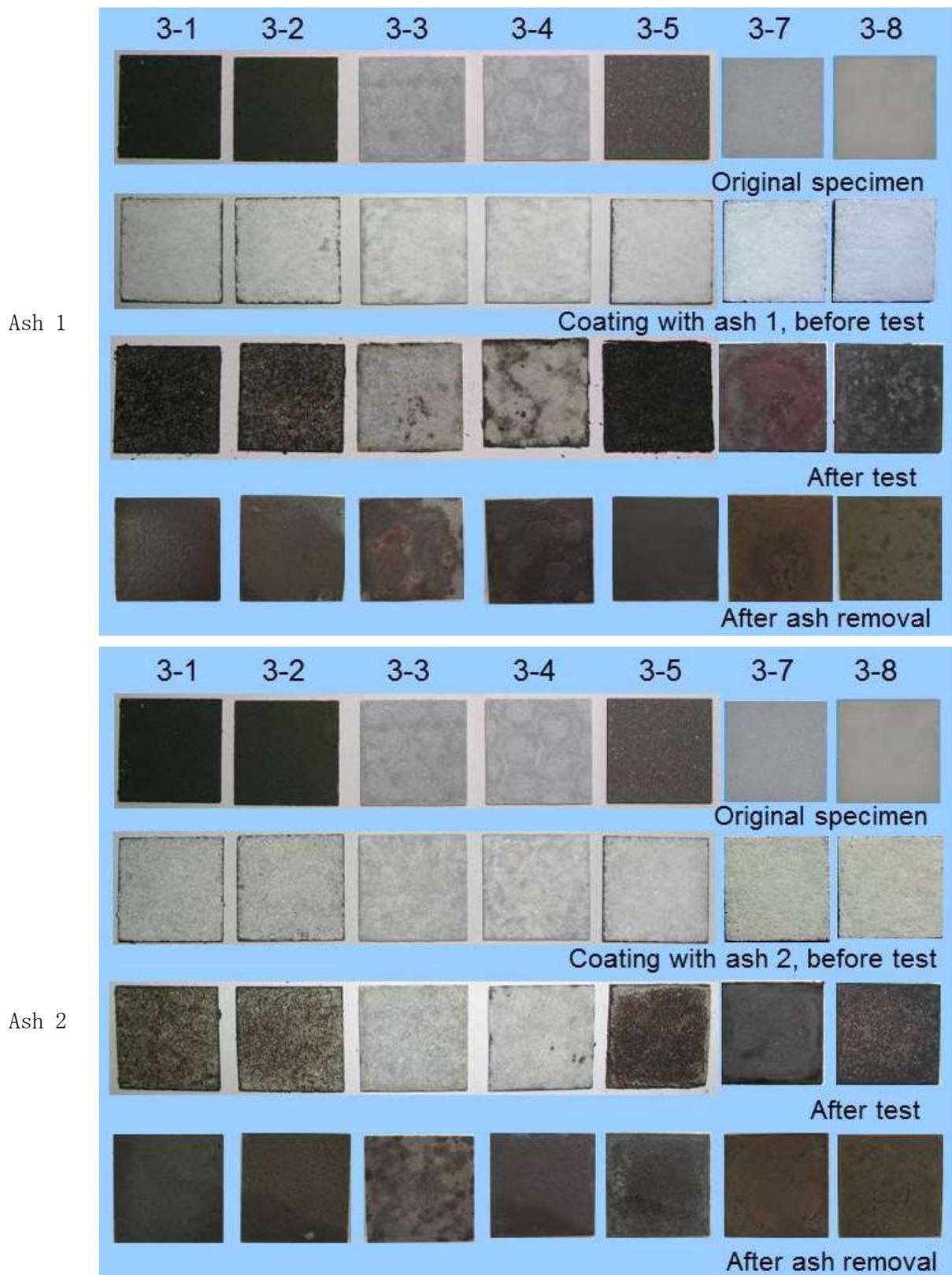


図3-4-6 第3回目の高温腐食試験の前後における模擬灰を塗った試験片の表面写真

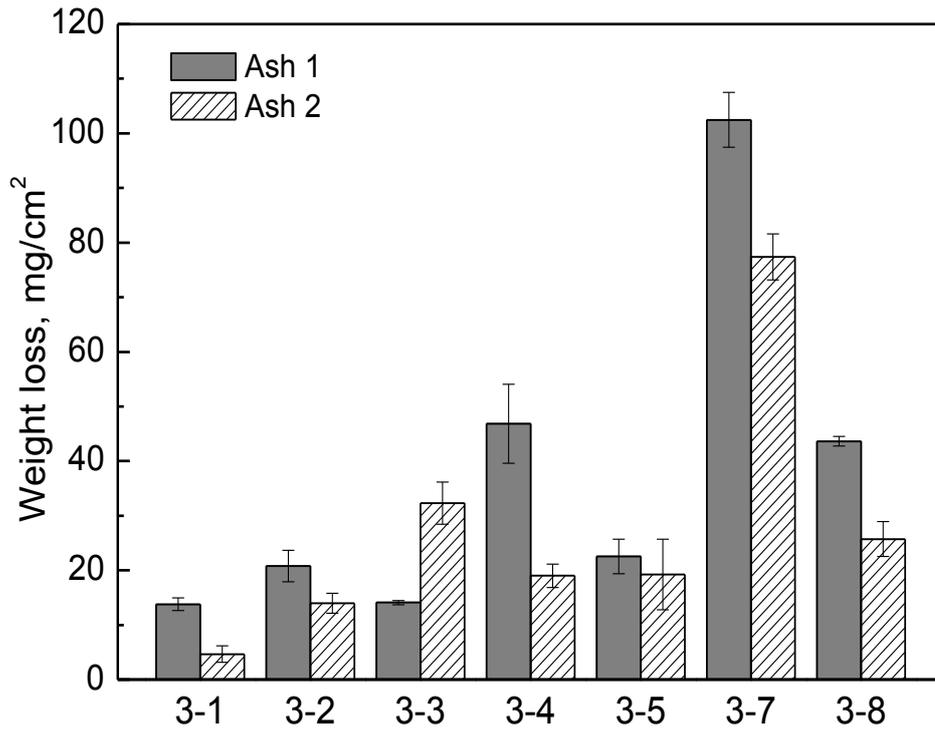


図 3-4-7 第3回目の高温腐食試験による試験片の質量減少

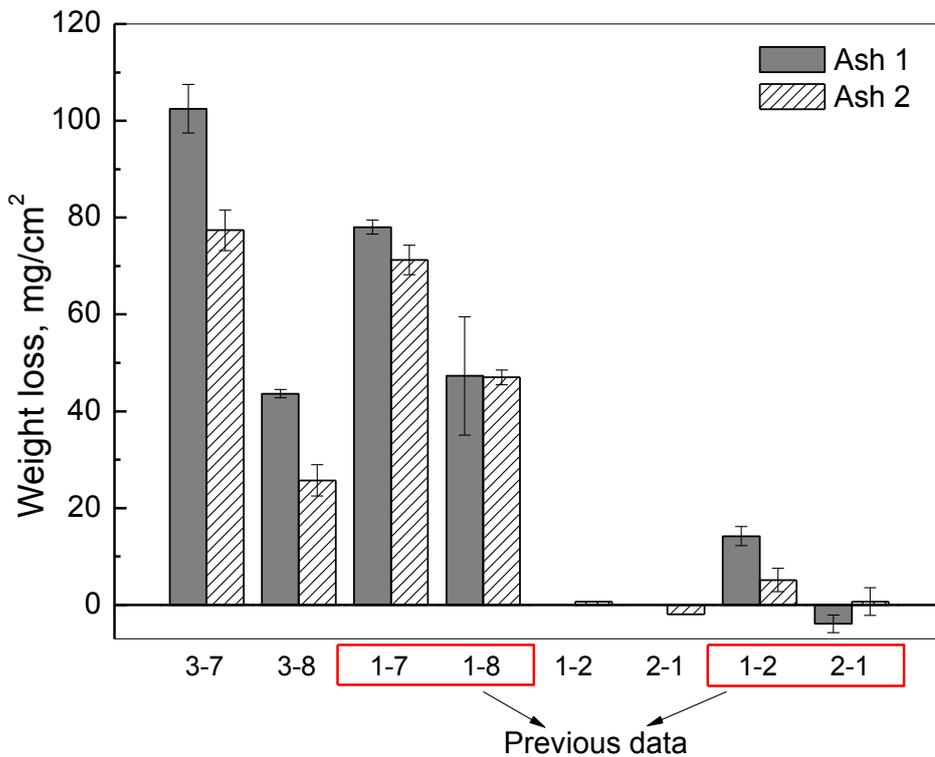


図 3-4-8 すべての高温腐食試験による試験片の質量減少の比較

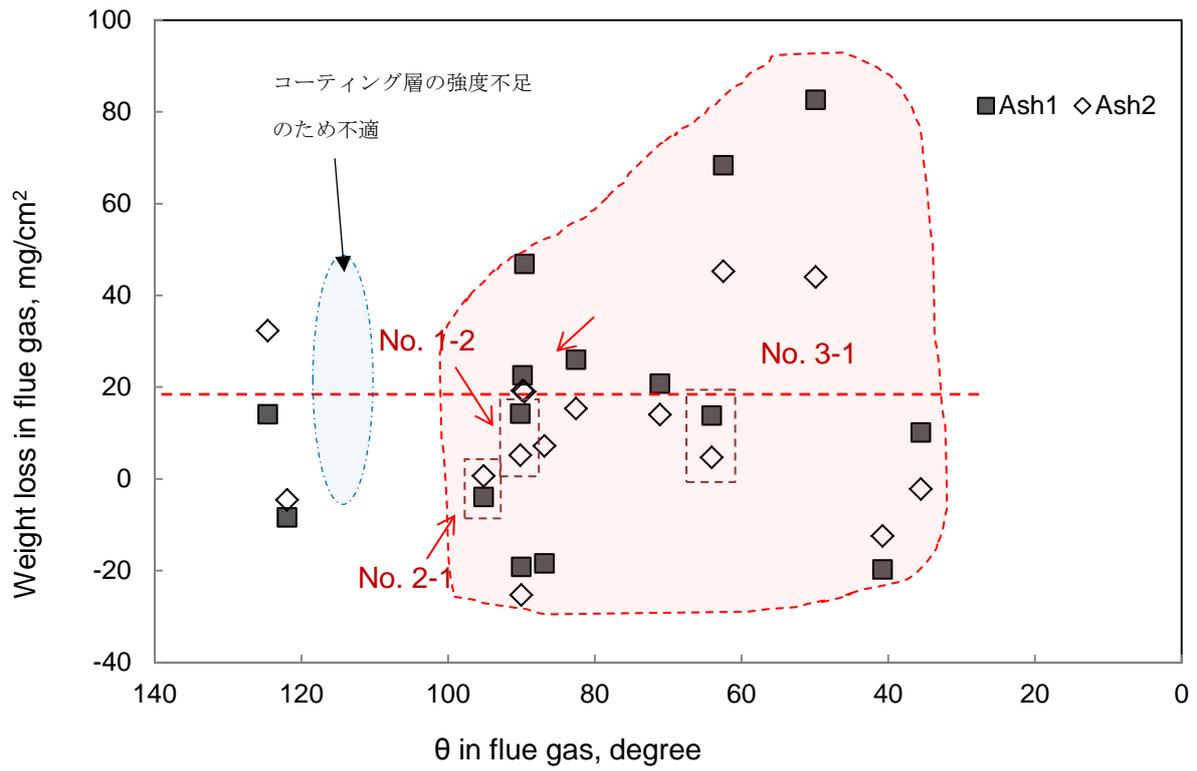


図 3-4-9 高温腐食による質量減少と接触角との関係

3.5 交流インピーダンス試験

交流インピーダンス試験により候補材料の耐食性を評価することを目的とする。また、この評価のために合成灰と候補材料の界面反応を定量的に捉える。

3.5.1 試験方法および条件

交流インピーダンス試験では、溶射皮膜ならびに金属板を旗型電極に加工し、2枚の電極を対向した状態で取付け合成灰に浸漬し測定温度まで加熱後にインピーダンスを測定した。**図 3-5-1** に、実験装置の全体図、電極の取付け状態について示す。No.1-1~1-4 ならびに純 Ti、No.2-1 および No.3-1~3-3 ならびに No.3-5 については、溶射膜のみで 8mm×8mm×t200μm に成形して試験片（電極）として用いた。No.1-7、1-8 ならびに純 Ti は金属板で 10mm×10mm×t1mm にワイヤー放電加工したものを使用した。No.2-2 および 2-6 については SUS304 ならびに No.2-3、2-4 および 2-5 については SS400 の母材表面を#120 のサンドペーパーで目荒らし後、エタノールで洗浄後塗装し、110℃ で 12 時間以上乾燥させたものを使用した。試験片（電極）の間隔は 17.5mm とした。

合成灰は、**表 3-4-1** に示した試料を使用し、縦 50mm×横 30mm×深さ 10mm の Mullite 皿に 90% 容量で試料を投入後、電極が半分程度浸漬した状態で試験を開始した。試験終了後に電極部を写真撮影し、その画像からそれぞれの浸漬面積を求めた。インピーダンス測定は 300℃、400℃および 420℃付近で吸熱が大きいことから、400℃以降では 50℃刻みで 600℃まで実施した。周波数範囲については、300~400℃においては 1 Hz~10kHz、450℃以降においては 10mHz~10kHz とした。

3.5.2 試験結果

試験結果については、**図 3-5-2** に示すように、縦軸にインピーダンス、横軸に周波数をプロットした Bode diagram を作成し、試験結果において最も周波数の低い 10mHz 時のインピーダンス値より最も周波数の高い 10kHz 時のインピーダンスの差をとり、この値を分極抵抗とした。電極の浸漬面積については、写真データからの実測面積に表面粗さの影響を考慮して、(5)式より求まる表面増加率 M を乗じて真の浸漬面積とした。

ここで前述の界面抵抗とは分極抵抗のことで、下式で表現される。

$$R_p = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{i_0 z F} \quad (6)$$

η : 過電圧 (本試験では 10mV) R : 気体定数 (8.3145 J·mol⁻¹·K⁻¹)

i_0 : 交換電流密度 [A·m⁻²] z : 電荷数 F : ファラデー定数 (96,485 C·eq⁻¹)

本来、電極反応は速度式である Butler-Volmer の式で表される。

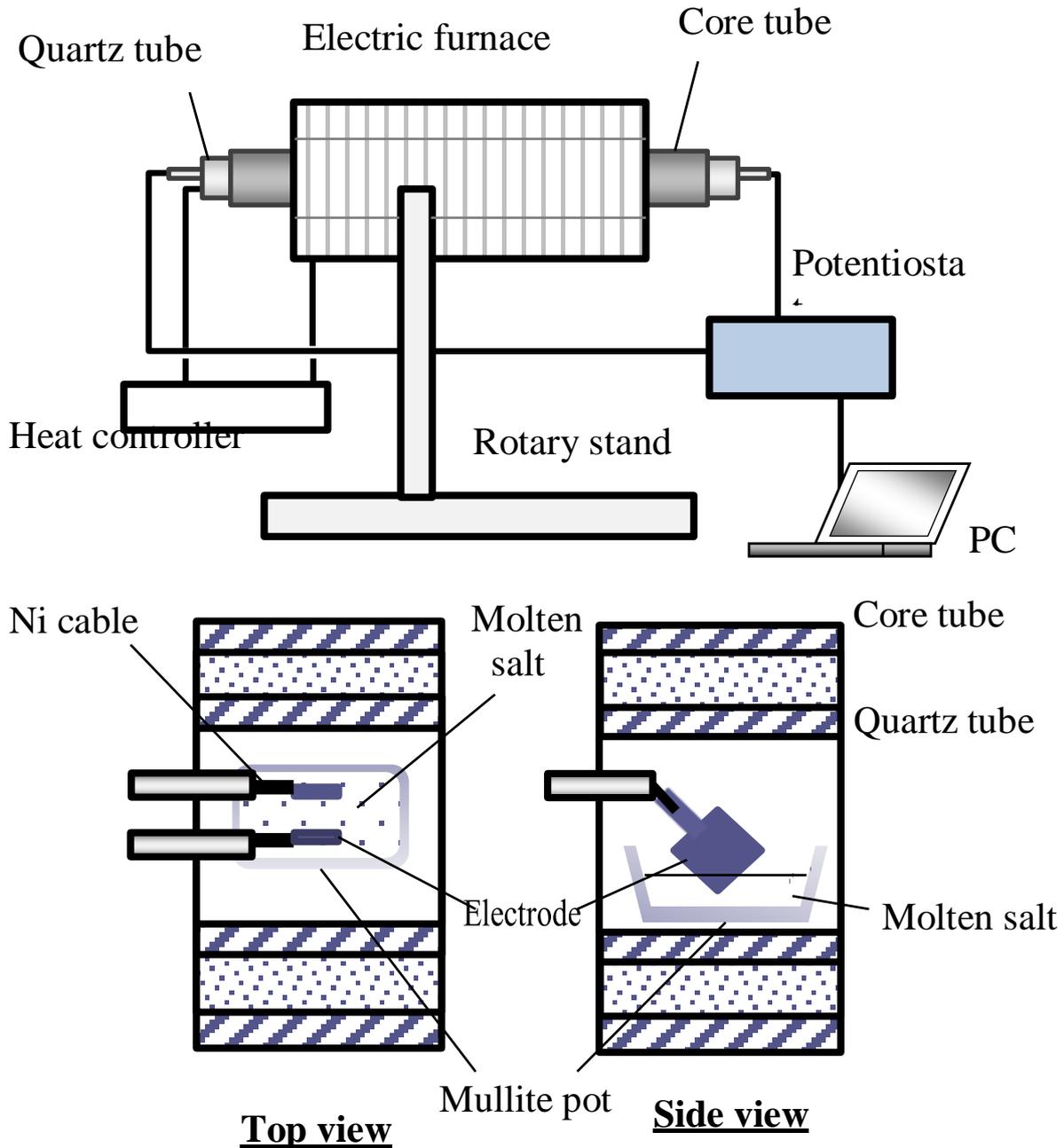


図 3-5-1 交流インピーダンス試験のための実験装置の全体図

$$i_a = i_o \{ \exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(\alpha_c F \eta / RT) \} \quad (7)$$

i_a : アノード反応速度 i_c : カソード反応速度 α : 移動係数 (0~1)

ここで、 $|\eta| \ll RT/\alpha z F$ のとき、指数項をテーラー展開し第三項以降を無視すると(8)式に帰着する。つまり、分極抵抗は i_0 の逆数（電流の流れ難さ）を示しているのので、前述の高温腐食試験における腐食減量と本インピーダンス試験データを比較する場合は、分極抵抗の逆数を求めればよい。今回は、その逆数については、次式から求めた。

$$R_p^{-1} [\Omega^{-1} m^{-2}] = \frac{1}{(Z_{0.01Hz} - Z_{10kHz}) [\Omega] \times M \times A [m^2]} \quad (8)$$

温度により分類した各試験片（電極）および熔融塩別の分極抵抗の逆数について、**図 3-5-3** および **3-5-4** にそれぞれ示す。両図より、材料によって分極抵抗や温度および熔融塩により結果に違いが見られる。500℃および 550℃ならびに、Ash1 および Ash2 いずれの条件においても、No.2-1 の材料が最も良好な耐食性を示している。

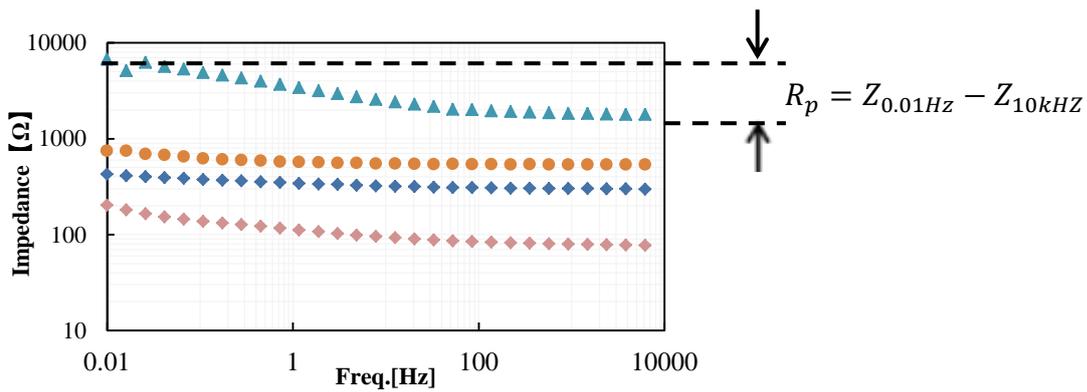


図 3-5-2 Bode diagram の一例（インピーダンス-周波数）

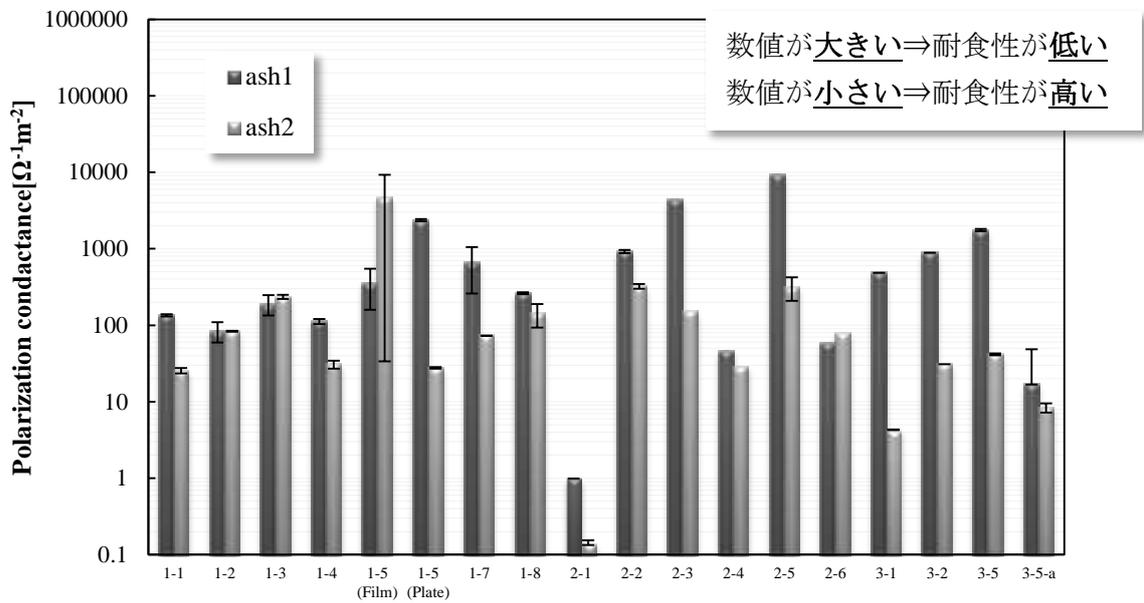


図 3-5-3 500℃における分極抵抗の逆数

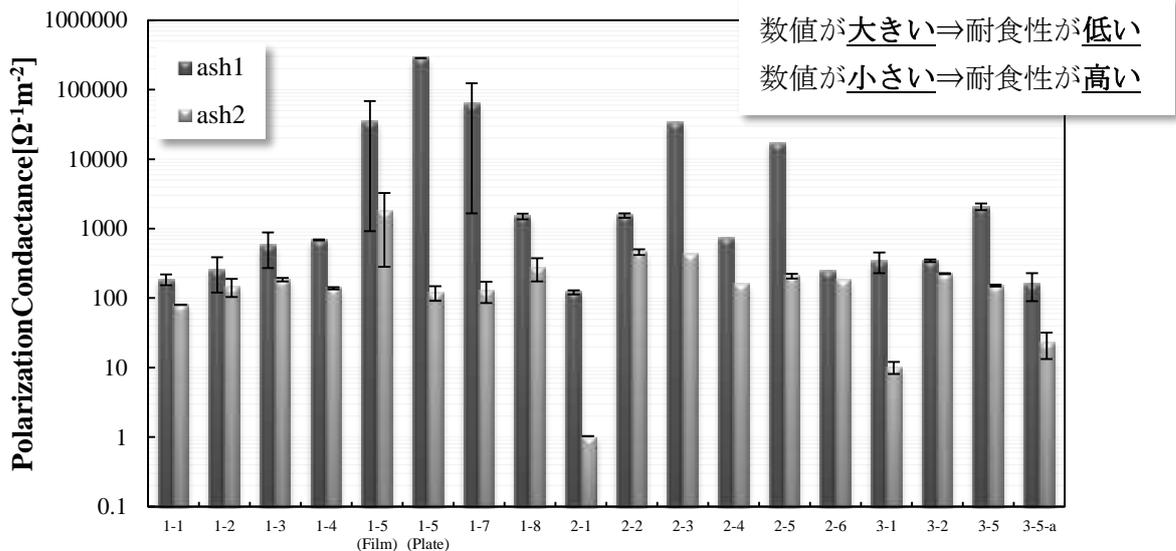


図 3-5-4 550°Cにおける分極抵抗の逆数

3.5.3 試験結果の考察

高温腐食試験で得られた腐食減量から求められる腐食電流密度と先述した分極抵抗の逆数の間の関係から腐食勾配係数を求めた。腐食電流密度は、次式のファラデーの法則を用いて電気量 Q を求め、(10)式のとおり時間で微分することで求められる。

$$Q = zFN \tag{9}$$

$$\frac{dQ}{dt} = i = zF \frac{dN}{dt} = zFv \tag{10}$$

ここで、 N は化学変化量[mol]、 $dN/dt=v$ は反応速度[mol·s⁻¹]である。

腐食電流密度と分極抵抗の逆数の関係を図 3-5-5 に示す。本図より、Ash1 に関しては、概ね腐食電流密度、即ち腐食量が大きくなれば、分極抵抗の逆数も大きくなっている。インピーダンス試験は埋没試験法であるので熔融塩の比率が高いことから、外部からの酸化剤 (O_2 、 SO_2) の影響を受け難い。そのため、アノード反応が優先的に進んだものとする。一方で、Ash2 に関しては、Ash1 と比較しばらつきが確認される。これは、熔融塩の比率が低くなることでアノード反応が抑制されること、外部から供給される酸化剤や腐食性ガスが界面に到達しやすくなることから、カソード反応が促進されることに起因する。

つまり、本インピーダンス試験では大気雰囲気条件であるため主な酸化剤が O_2 であるのに対し、高温腐食試験では O_2 および SO_2 が酸化剤となっていることが要因と考える。さらに Cl_2 ガスによる腐食も腐食電流を担うので、大気雰囲気中で熔融塩量が少ない条件下のインピーダンス試験では、腐食性ガスの影響が大きい条件下の高温腐食機構を再現することは難

しいといえる。以上から、溶融塩の影響が強いカソード律速の条件においては、交流インピーダンス試験結果と高温腐食試験結果の相関があり、腐食量を推測することが可能であると結論できる。

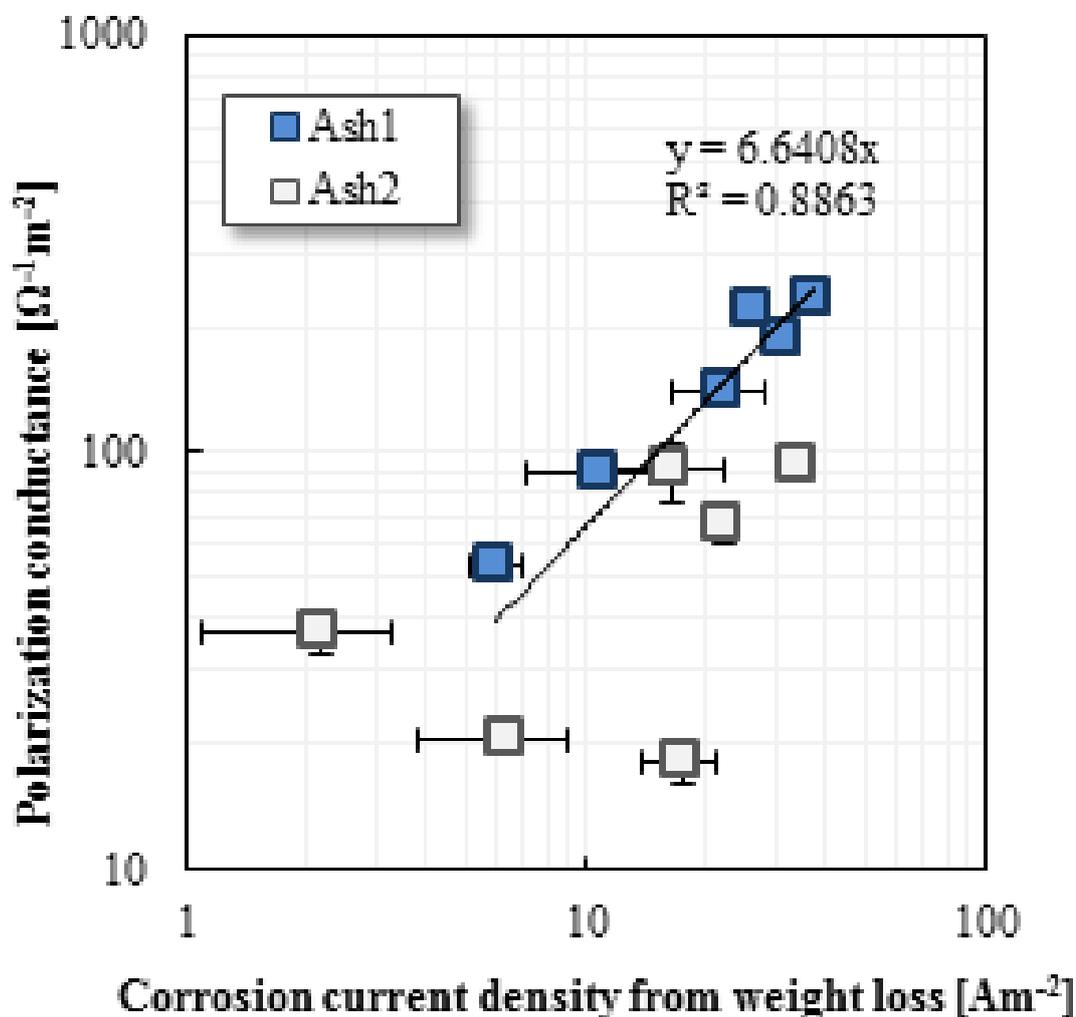


図 3-5-5 腐食電流密度-分極抵抗の逆数との相関

3.5.4 シミュレーション結果との比較

等価回路によるシミュレーション結果と試験結果とを整合させることで、実験データの信頼性の向上を目的とするとともに、溶射膜の健全性についても併せて評価する。電極材料表面の積層状態、物理反応から等価回路を仮定する。各要素のパラメータをフィッティングし、インピーダンス、位相および Nyquist Plot についてシミュレーションし、実験結果と比較した。

i) No. 1-7 (SUS304) についての比較

No.1-7 (SUS304) についてシミュレーションを行った。仮定した回路図と、実験結果が

ら得られた Nyquist Plot を図 3-5-6 に示す。図中左の Nyquist Plot は円形を描く「反応律速」状態ならびに直線状に抵抗値が上昇する「拡散律速」状態の二つを示している。キャパシタンスとレジスタンスのみでは拡散状態がシミュレーションを行えないことから、図右に示すように「ワールブルグインピーダンス」を抵抗と直列に挿入し、最終的な等価回路とした。ワールブルグインピーダンスは(11)式で示され、反応律速状態を模擬する。図面上は分割されているように見えるが、実際は両方とも界面部分の要素であり、以降の等価回路も同様に扱うこととする。

実験結果とシミュレーション結果とを比較したグラフを図 3-5-7 に示す。いずれも、インピーダンス、位相ならびに Nyquist Plot のシミュレーション結果は実測値に近い値になっており、実験結果が正当であるといえる。

ii) 溶射膜の比較 (No. 3-5)

溶射膜である No.3-5 (INCONEL625) についてもシミュレーションを行った。等価回路について図 3-5-8 に示す。本項でのシミュレーションにおいても、溶射膜内の粒子について等価

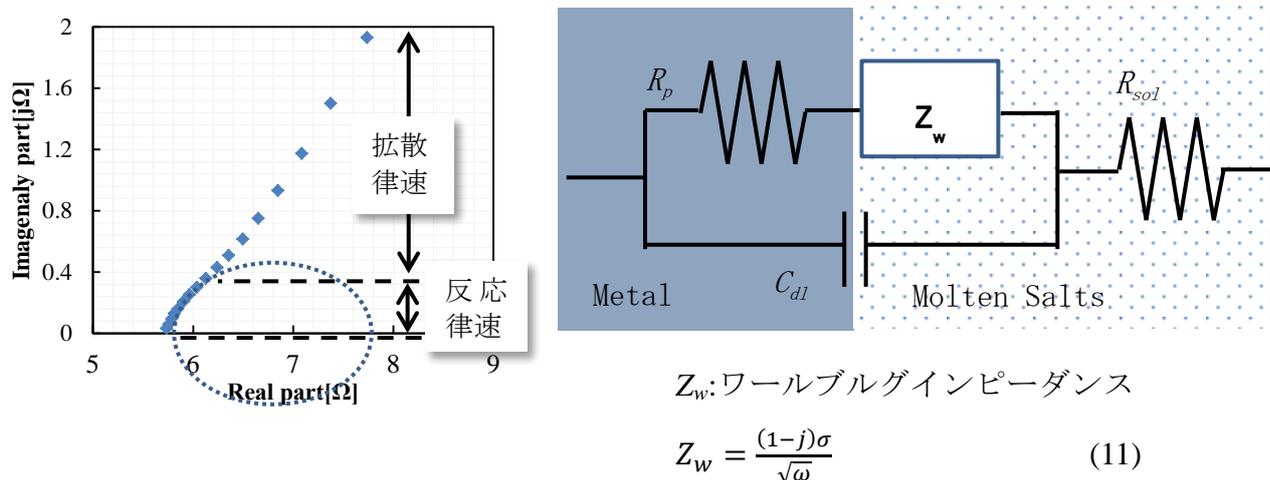


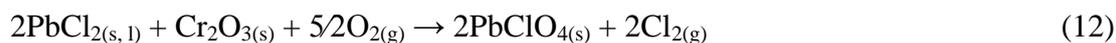
図 3-5-6 SUS304 における Nyquist Plot (左) と仮定した等価回路 (右)

回路に組み込みを行っている。なお、溶射膜と分析装置を接続する界面部分も考慮し、回路に組み込みを行っている。比較結果については図 3-5-9 に示す。溶射膜については、加熱により溶射膜が酸化し、インピーダンス試験に影響が出ることが想定される。実際に、M. Prudenziati らが Ni20Cr 溶射膜において、200°C から 400°C の加熱処理によって Cr の酸化物増加により電気抵抗値が増加するとの報告[9]をしている。完全に同じ皮膜ではないが、Ni と Cr を主体とし材料組成が近いことから、シミュレーション時のパラメータに反映した。本条件でも同様にシミュレーション結果と実験結果は整合しており、実験結果の信頼性の裏づけになっている。

iii) SEM-EDS による分析結果からの考察

腐食機構を考察するため、試験後の電極を樹脂固化・切断・研磨して観察用サンプルを作

製し、SEM-EDS 分析を実施した。分析した材料は No.1-2、1-3 ならびに 1-7 の SEM 観察画像と EDS による定性分析結果であり、観察結果を図 3-5-10 に示す。まず、No.1-2 については、定性分析結果より界面から合成灰中へ溶射材成分である Cr と灰中の Pb が検出されていることが分かる。これは、550°C の雰囲気中において固体の PbCl_2 により Cr_2O_3 が破壊され表面に PbCrO_4 が析出する次式の D. Bankiewicz ら[10]の報告と同様の結果であると推察できる。



加えて、Ni も検出されていることから、被膜が破壊された部分などを起点とした Ni のアノード反応が生じたものと考えられる。つぎに、No.1-3 については、No.1-2 と同様に、 Cr_2O_3 の破壊により、Cr が検出されていると考える。しかし、No.1-3 では Ni が検出されていないこと、膜が緻密に生成されていること、Cr の含有率が高いことから、(12)式に示す反応が界面において優先的に起きているものと判断できる。

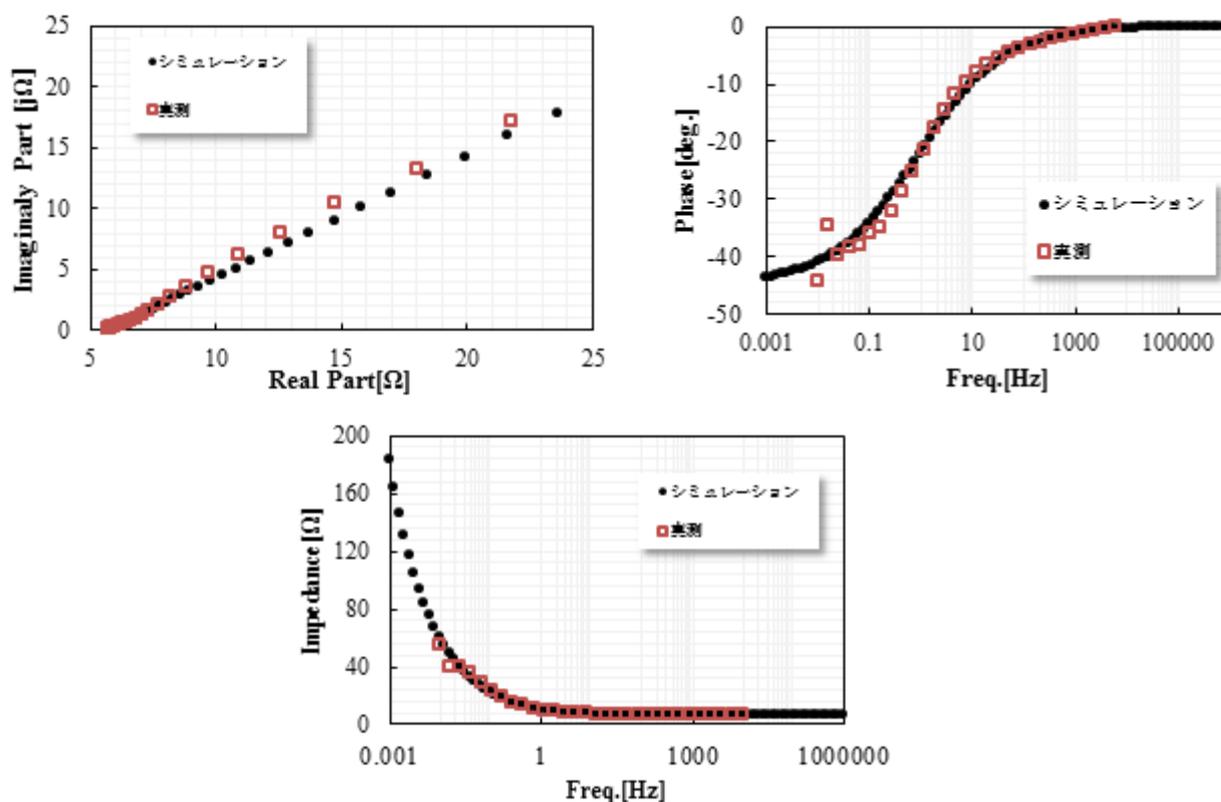


図 3-5-7 シミュレーション結果 (左上：インピーダンス，右上：位相，下：Nyquist plot)

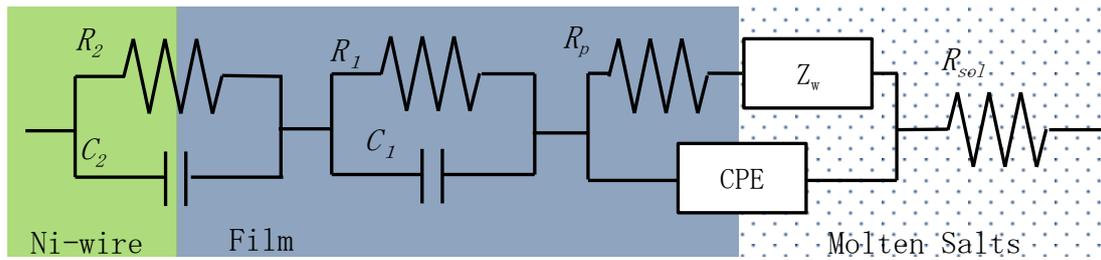


図 3-5-8 溶射膜である No.3-5 (INCONEL625) の場合の等価回路

最後に No.1-7 については、保護酸化皮膜となる成分が無いことや点分析結果から、Fe のアノード反応が腐食機構のひとつとなっているといえる。

3.5.5 高温腐食試験と交流インピーダンス試験のまとめ

交流インピーダンス試験により、溶射材料および金属材料の耐食性と腐食機構について評価・考察した。交流インピーダンス試験によって温度、材料ならびに熔融塩による腐食の傾向を評価できることがわかった。高温腐食試験と併せて評価することで、相関勾配係数を求めれば、高温腐食試験より簡便に腐食傾向を予測できることが示せた。交流インピーダンス試験結果と等価回路を用いたシミュレーション結果を比較した結果、電極に塗布した塗膜の健全性の評価が可能であることを示した。同様にインピーダンス試験結果とシミュレーション結果を比較することで、交流インピーダンス試験結果自体の信頼性を裏づけできた。SEM-EDS 分析結果から、 PbCl_2 を含む環境では Cr_2O_3 の破壊によって促進される腐食機構が明らかとなった。

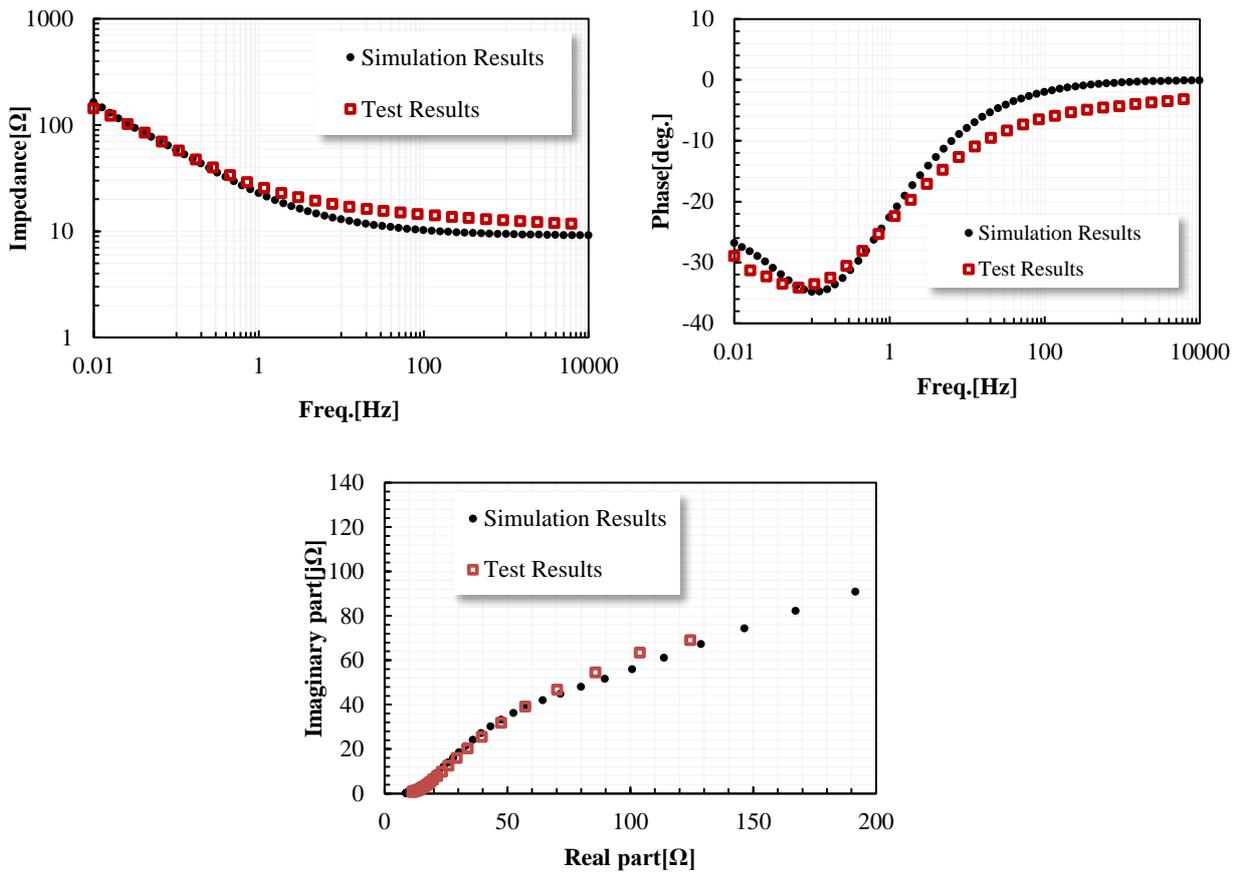


図 3-5-9 No.3-5 (INCONEL625) の場合の実験結果とシミュレーション結果の比較

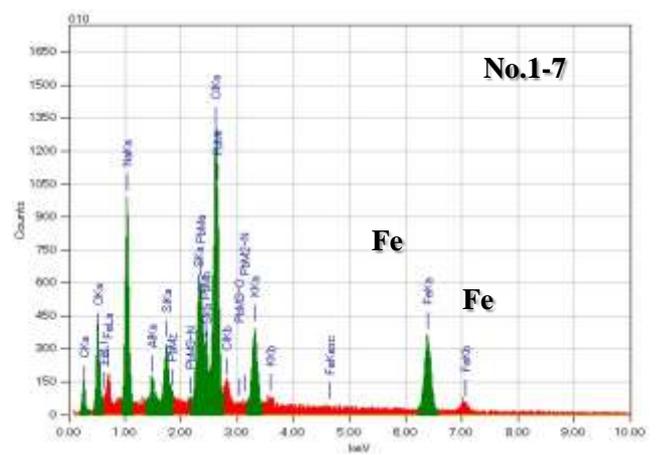
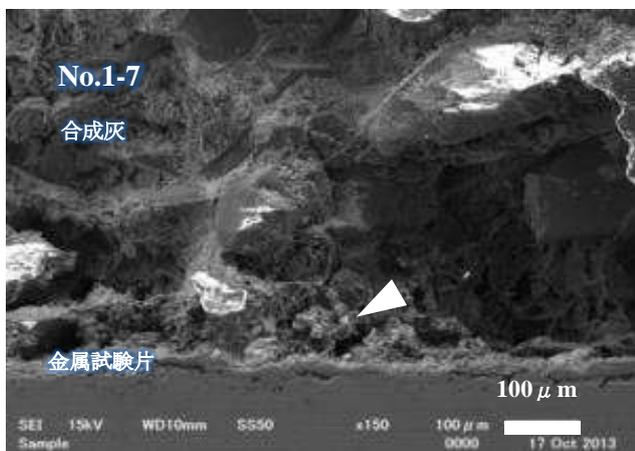
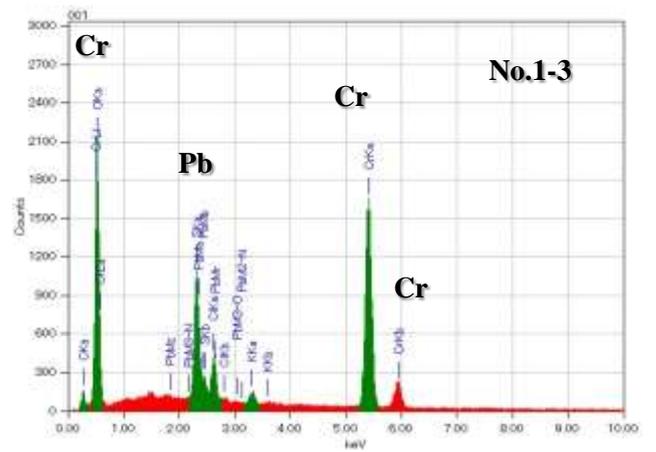
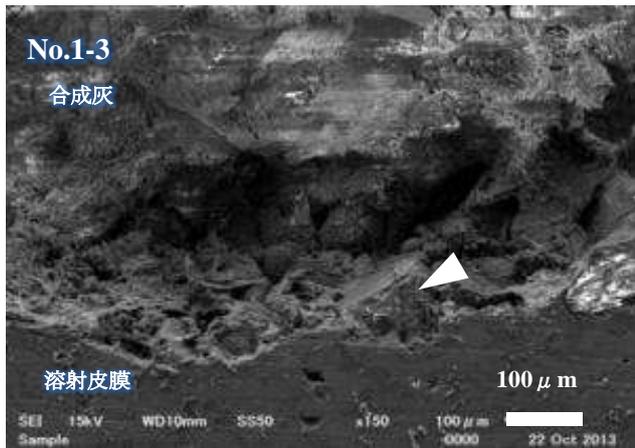
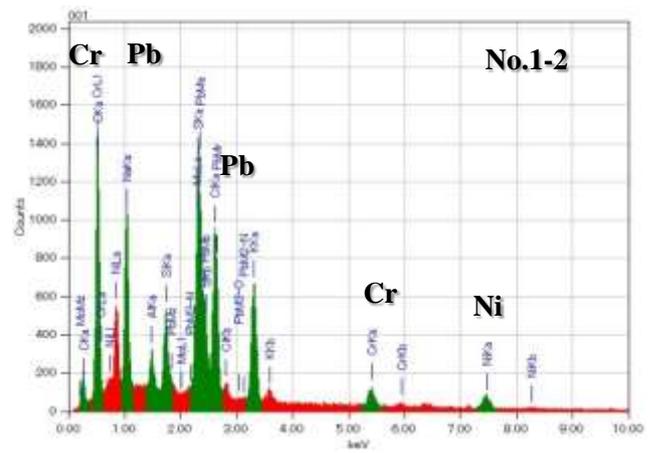
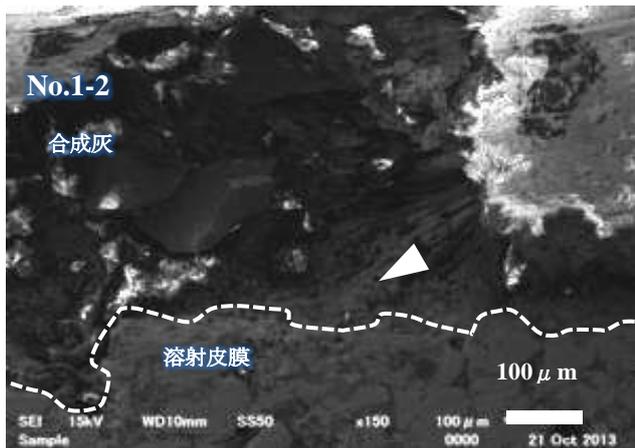


図 3-5-10 SEM-EDS 画像 (左) および定性分析結果 (右) (上 : No.1-1、中 : No.1-3、下 : No.1-7)

3.6 熱力学平衡計算による灰付着低減効果とその機構の推定

灰付着を低減可能な溶射材を理論的観点から探索するにあたり、熱力学平衡論を用いて、灰付着の低減効果を検討する。さらに、得られた結果から、灰付着低減機構の考察も行う。使用した熱力学平衡計算ソフトは FactSage ver. 6.2 である。

3.6.1 計算ソフト

熱力学平衡計算ソフト FactSage は、様々な物質の熱力学データベースを基に、ギブスエネルギー最小化の計算を基本にして化学反応、Predominant（主安定領域作図）、相平衡計算などを行うことができる計算ソフトウェアである。他のソフトウェアに対する大きな特長として、灰付着に強く影響を及ぼす熔融スラグや熔融塩に対するデータベースが充実しており、従来のソフトウェアでは計算を行うことが困難な多元系の平衡計算を行うことが可能である。

本研究室が所有している FactSage には、F*A*C*T 純物質および溶体データベースが組み込まれており、純物質約 4300 種、溶体約 120 種の熱力学データを有している。本研究で用いた計算モジュールは、Equilib モジュールであり、指定の温度・圧力下において、入力系のギブスエネルギーが最小になるような物質種・物質量の組み合わせを決定する計算プログラムである。Equilib モジュールによって、多元系における平衡状態の理論的相変化の様子を求めることが可能である。

3.6.2 計算条件

本計算で入力した灰試料と伝熱管の計算入力条件のイメージ図を **図 3-6-1** に示す。計算のための入力条件を **表 3-6-1** に示す。灰試料と伝熱管の付着界面を想定し、灰試料と伝熱管がそれぞれ質量比で 1 : 1 となる灰付着界面を仮定した。灰試料は実機の廃棄物焼却炉から採取した飛灰であり、その組成は本表の通りである。なお、灰中塩素分を考慮し、含まれる塩素分だけ CaO から CaCl₂ に割り振って入力を行っている。考慮したガス組成も本表に示し

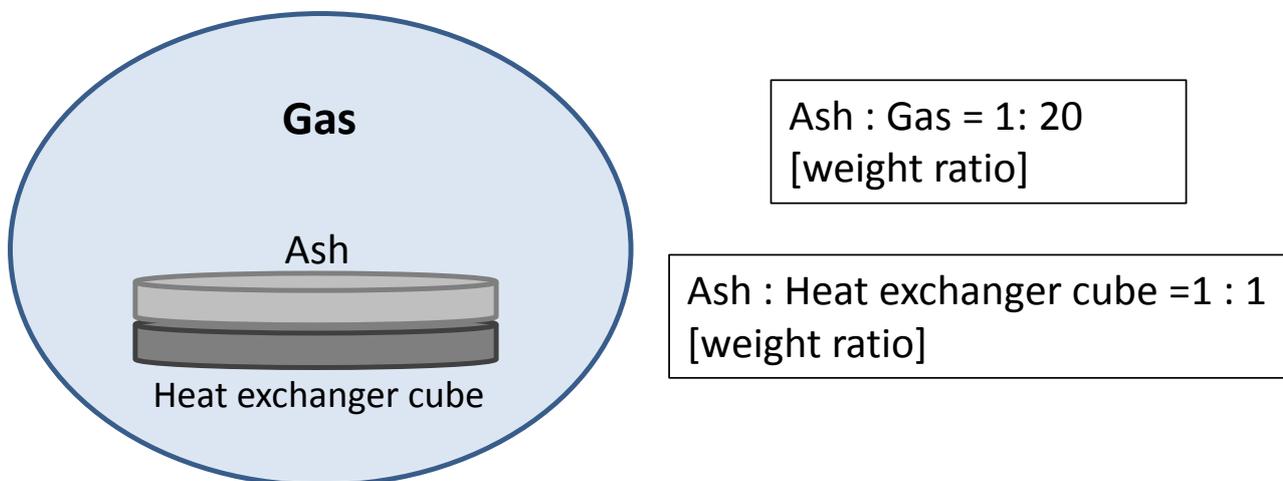


図 3-6-1 入力条件で考慮した灰付着界面のイメージ図

であるが、HCl のガス濃度のみ分圧固定して計算を行った。圧力は大気圧である。また、本計算では灰付着特性に影響を及ぼすと考えられる溶融塩を考慮しており、今回はそのデータベースとして SALTC を採用した。伝熱管は実験で使用した母材や溶射被膜の組成を考慮し、本計算では No.1-2 (NiSA-b)、No.2-1 (NiSA-c) および INCONEL625 の 3 種類を選定した。

3.6.3 計算結果および考察

各試料の溶融塩生成割合を比較した結果を図 3-6-2 に示す。本図は、623~1423 K の温度域における各灰試料の溶融塩生成割合を比較したものである。図中の横軸は温度、縦軸は入力した灰試料中の溶融塩の生成重量割合を示している。本図から、溶融塩生成割合は、概ね 723~1100 K という温度範囲で生成していることがわかる。また、参照資料である SUS304 を含めた 4 種の試料のうち、NiSA-c が、最も溶融塩生成割合が小さく、生成する温度領域も狭い。なお、後述する縦型灰付着炉による廃棄物焼却灰の灰付着実験の温度条件は、伝熱管表面温度が 673 K、炉内雰囲気温度が 1173 K であり、得られた計算結果は、両温度領域の範囲内であり、この計算結果を実験結果の説明や付着機構解明に十分に利用可能であるといえる。

表 3-6-1 熱力学平衡計算の入力条件

雰囲気ガス[vol%]		SALTC		灰試料	WA5
O ₂	5	NaCl		SiO ₂	21.49
CO ₂	10	KCl		Al ₂ O ₃	12.37
N ₂	65	MgCl ₂		Fe ₂ O ₃	4.67
H ₂ O	20	CaCl ₂		CaO	29.66
HCl	0.1	FeCl ₂		MgO	3.10
SO ₂	0.005	FeCl ₃		TiO ₂	2.37
		MnCl ₂		P ₂ O ₅	2.87
		NiCl ₂		Na ₂ O	6.34
		AlCl _{3_4coord}		K ₂ O	3.09
		Al ₂ Cl ₆		SO ₃	3.24
		AlCl _{3_5coord}		Cr ₂ O ₃	0.08
				MnO	0.07
				CuO	0.62
				ZnO	0.68
				PbO	0.15
				NiO	0.03
				SrO	0.05
				CaCl ₂	9.11
				合計	100.00

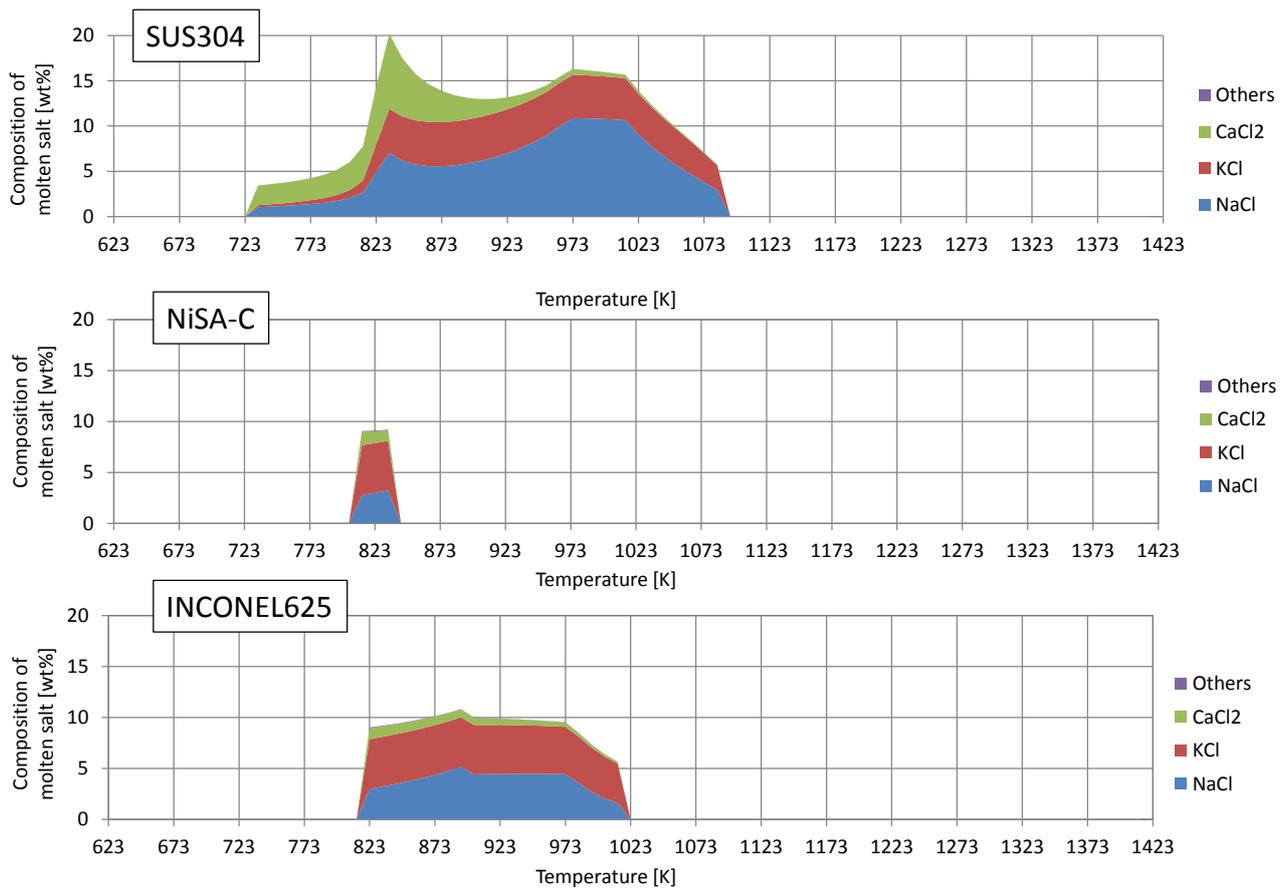


図 3-6-2 各試料の溶融塩生成割合の計算結果の比較

図 3-6-3 は、3 種の試料の場合の生成した溶融塩の構成化合物を示している。本図より、基本的にはどの試料であっても、生成する溶融塩は NaCl、KCl および CaCl₂ であることが分かる。温度依存性はあるものの、その組成比は試料の際にはあまり依存していない。伝熱管表面の化学腐食を考えた場合、塩化物の生成特性が重要な情報となる。図 3-6-4 は、各試料の塩化物の生成量の差異の温度依存性の計算結果を示す。なお、これらの計算は HCl 分圧を固定しているので注意されたい。本図より、673 K の場合の塩素化合物生成量は、他の温度条件に比べて高くなってはいるものの、基本的には、どの温度条件でも NiSA-c の塩素生成量が一番小さくなっている。すなわち、NiSA-c は平衡論的に塩素化合物を生成させにくい組成であることを意味しており、塩素化合物による化学腐食にも耐性がある溶射被膜であると理論的にも判断できる。

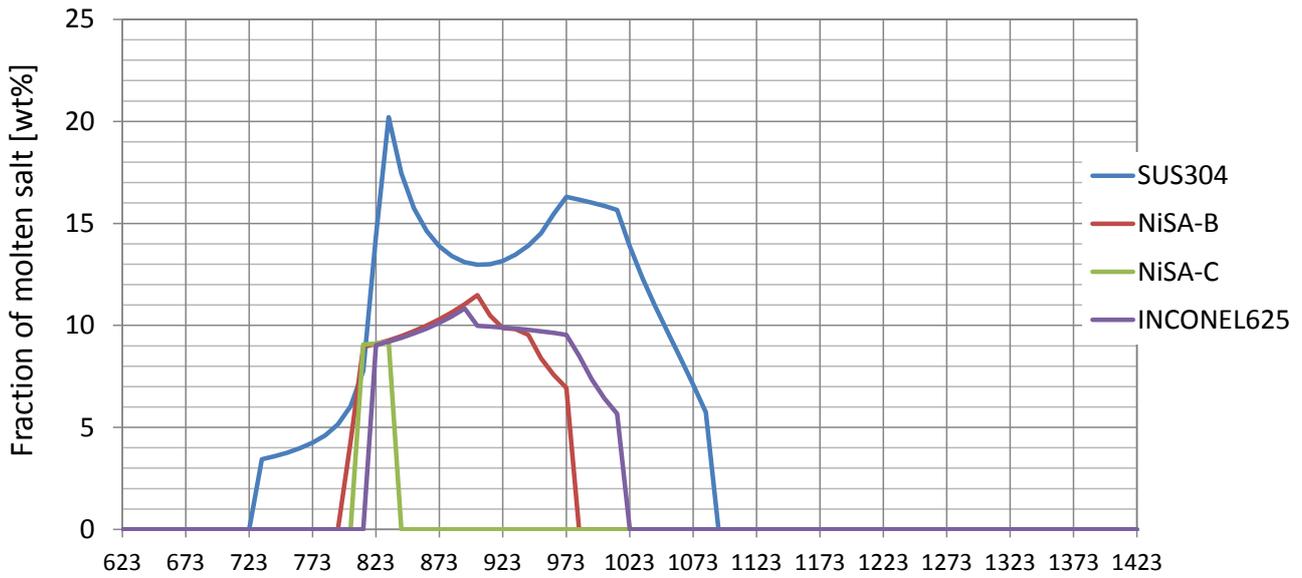


図 3-6-3 各試料に対する生成する溶融塩の組成変化

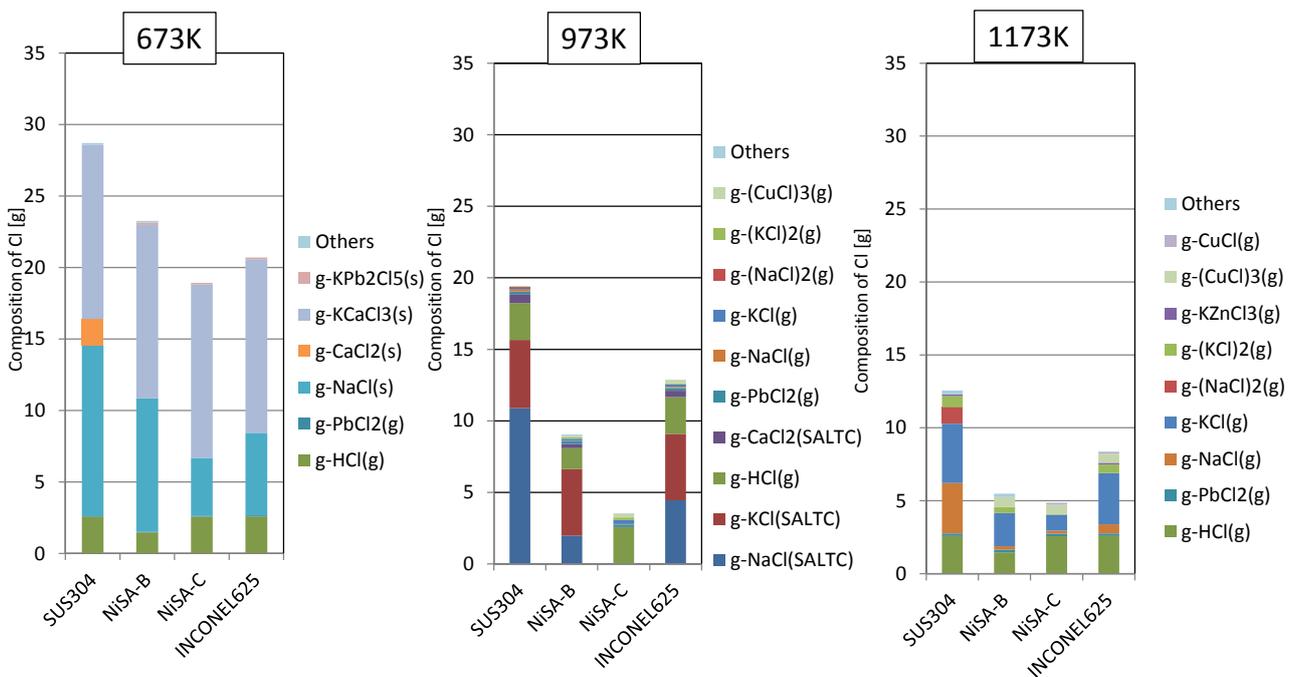


図 3-6-4 各試料の塩化物の生成量の差異の温度依存性の計算結果

3.7 縦型灰付着炉による灰付着試験

本項では、廃棄物燃焼場を模擬した条件を、溶射バーナ式縦型灰付着炉を用いて作り出し、燃焼過程における灰の付着挙動の解明および伝熱管表面性状の改質による灰付着抑制効果を実験的に検討した。実験に使用した灰試料の性状を**表 3-7-1**に示す。本試料も実機廃棄物焼却炉から採取した飛灰である。灰付着実験は後述する縦型廃棄物炉内に伝熱管を模擬した水冷式灰付着プローブを挿入することによって灰付着実験を行った。本実験では2種類の伝熱管（NiSA-b：最適溶射被膜および SUS304：参照材料）を用いた。

3.7.1 実験装置および方法

図 3-7-1に、溶射バーナ式縦型灰付着炉の概略図を示す。本図に示しているように、本装置はバーナ部、灰溶融部、実験部および排気部から構成されている。使用したバーナは、特注のプロパンバーナであり、酸素-プロパン火炎により灰を火炎内で溶融させることができる。灰は搬送用窒素とともにバーナ内部を通り、酸素とプロパンの予混合火炎中へと投入される。また、これらのガスのほかに実験条件に応じて、カーテンガスとして、空気も一定量供給している。バーナヘッドには、高温によるバーナの劣化を防ぐための水冷用の空洞があり、運転中は常時水を流すことにより、バーナ先端部分を保護する構造となっている。灰の供給はテーブルフィーダを用い、テーブルの回転数によって試料の投入量を制御する。また、試料のバーナへの搬送には、不活性の窒素ガスを用いており、圧力および流量を制御している。灰付着部には、バーナ先端から 0.9 m の位置に、水冷式伝熱管を挿入するための挿入口が設けてあり、灰付着実験時には、炉側面から水平に伝熱管を挿入する。挿入口には、伝熱管の予熱および冷却のための待避ゾーンと、伝熱管を固定するための固定金具が設置してある。伝熱管挿入口斜め上方の炉壁面には、灰付着状態観察のための観察窓が設置してある。

図 3-7-2に、水冷式伝熱管の概略図を示す。水冷式伝熱管は、すべてが SUS304 で製作されており、水冷二重管構造となっている。先端から 120 mm までの伝熱管先端部は径が細くなっており、脱着式灰付着部を装着する。灰付着実験時には、伝熱管の温度制御は冷却水で行っており、フローメータによって伝熱管表面温度を任意の温度に設定できる。

表 3-7-2に実験条件を示す。酸素比は 1.2 として実験を行った。伝熱管挿入地点温度および伝熱管表面温度は廃棄物燃焼場を模擬するために、実機焼却炉における雰囲気温度や蒸気温度を考慮し、それぞれ設定した。灰供給量は 5.7g/min で行った。

実験の手順は、まず、プロパンバーナによって炉内を昇温し、所定の温度に達したら伝熱管を炉内へ挿入する。その後、灰供給し開始し、水冷式伝熱管を任意の時間まで曝露する。所定時間曝露後、伝熱管を待避ゾーンへ戻し、伝熱管を十分に冷却した後灰付着部を取り出して、サミットモールド缶へ移し付着した灰の重量を測定する。

3.7.2 実験結果および考察

図 3-7-3に、NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の場合における 30 分曝露後の灰付着

表 3-7-1 実験に使用した灰試料の性状

試料名		WA5
SiO ₂		19.19
Al ₂ O ₃		11.05
Fe ₂ O ₃		4.17
CaO		30.61
MgO		2.77
TiO ₂		2.11
P ₂ O ₅		2.56
Na ₂ O		5.66
K ₂ O	wt%	2.76
SO ₃		2.90
Cr ₂ O ₃		0.07
MnO		0.06
CuO		0.56
ZnO		0.61
PbO		0.14
NiO		0.03
SrO		0.04
未燃分		9.5
合計		94.82

Cl	wt%	5.20
----	-----	------

量の結果を示す。なお、実験は、再現性を確認するために、INCONEL625 以外は同一実験条件で2回実施している。縦軸は伝熱管上の付着灰として回収された灰の30分間の付着量である。本結果より、NiSA-c が他の材料よりも灰付着量が低減していることがわかる。再現性確認の実験においても、NiSA-c は少なくとも SUS304 よりは少ない付着量を呈している。

図 3-7-4 は、NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の30分曝露後の灰付着の状況の写真である。左側が側面、右側が上面の付着様子を示している。これらの写真を比較すると、まず、SUS304 の場合が、図 3-7-3 同様、多くの灰が付着しているように観察できる。一方、NiSA-c および INCONEL625 は、比較的、類似した灰の付着状態を呈している。付着している灰粒子も微粒子で、かつ、比較的均一に付着しているように観察できる。なお、NiSA-c と INCONEL625 の付着状態が類似している理由は、両者の組成が Ni 基ベースであることによるものと考えている。

このような表面的な観察だけでは、付着の状態や伝熱管表面の腐食の様子はわからないので、灰が付着した伝熱管を灰付着層を維持したままで樹脂固化させ、その後、切断・研磨して断面分析を実施した。

図 3-7-5 は、NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の場合のよどみ点近傍の灰付着断面の BSE (Back Scattering Electrons) 写真である。本写真において、240 倍の画像を比較すると、

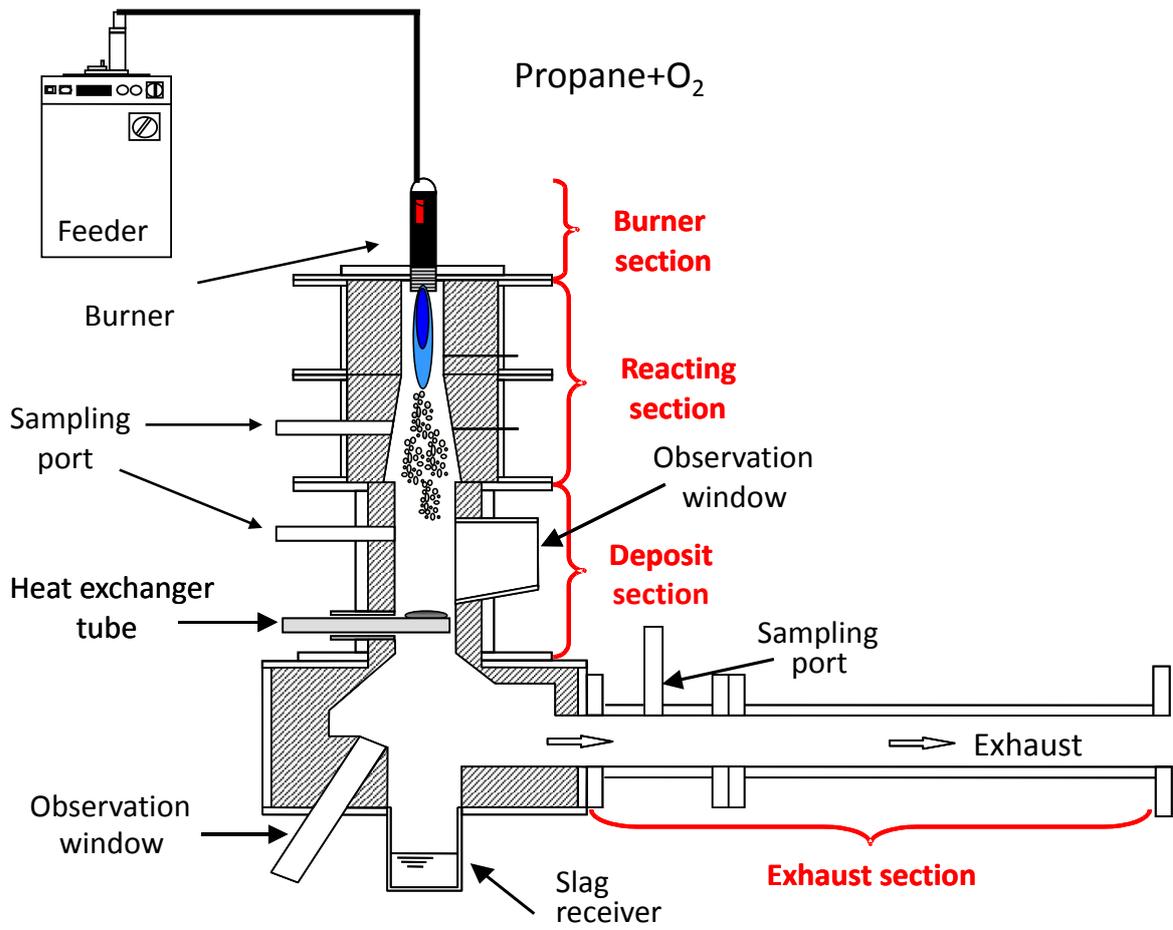


図 3-7-1 溶射バーナ式縦型灰付着炉の概略図

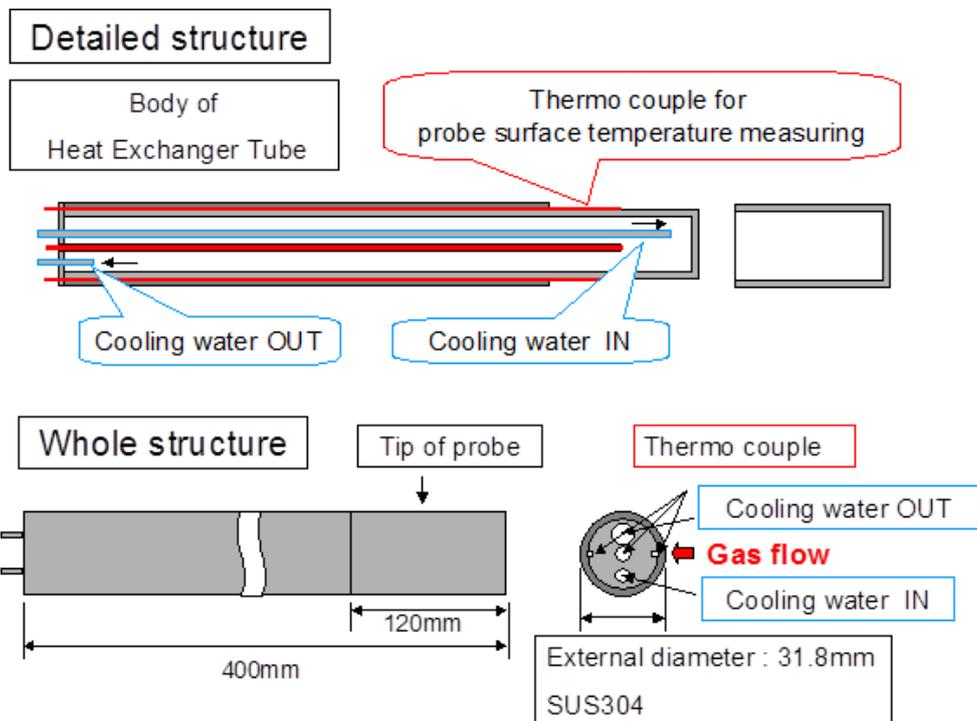


図 3-7-2 水冷式伝熱管の概略図

表 3-7-2 縦型灰付着炉による灰付着実験の条件

試験片	廃棄物焼却灰(WA5)		
	NiSA-C	INCONEL625	SUS304
灰供給量[g/min]	5.7		
曝露時間[min]	30		
伝熱管挿入地点温度[K]	1173		
伝熱管内側初期表面温度[K]	673		

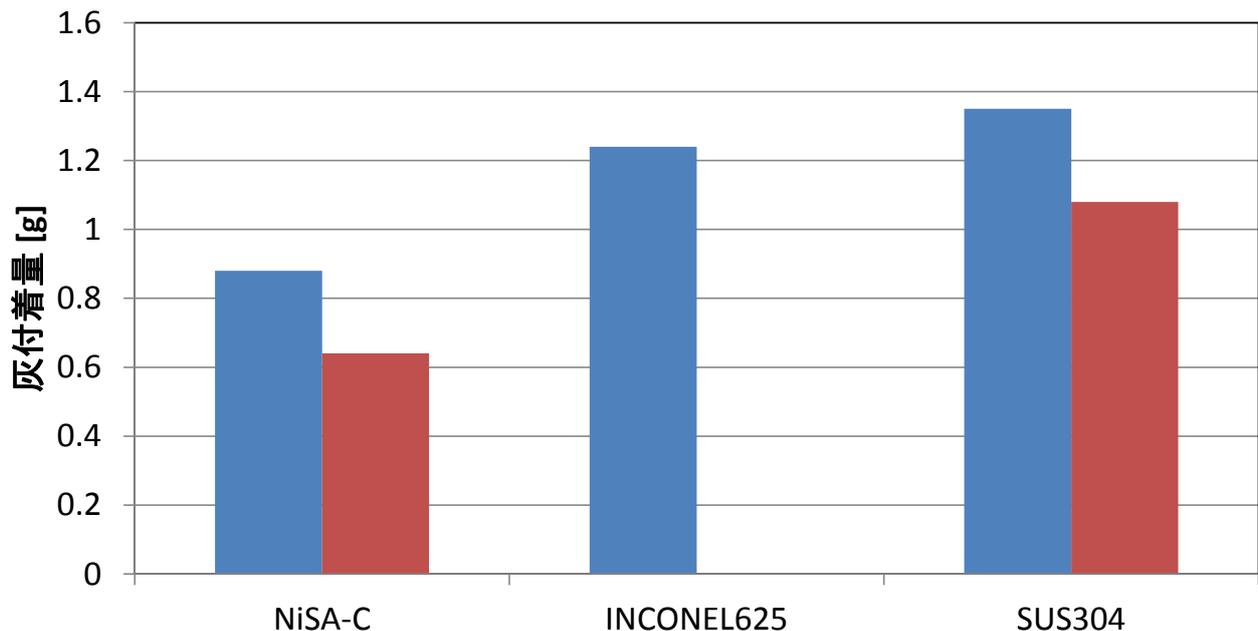


図 3-7-3 NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の場合における 30 分曝露後の灰付着量

SUS304 の場合は、灰粒子同士が凝集した層状の付着物が観察できる一方、NiSA-c および INCONEL625 の場合は、同じ灰粒子を付着させているにもかかわらず、付着している灰粒子は粒子の形状を保って付着している。いわゆる、伝熱管の表面性状が灰粒子の付着形態に影響を与えていることがわかる。

つぎに、図 3-7-6 および 3-7-7 は、それぞれ NiSA-c および SUS304 について、図 3-7-5 の位置での断面元素分析結果を示している。両図を比較すると、特異的な差異は、SUS304 の場合、Fe の塊上の付着物が観察できていることである。この塊状物質には Cr も含有しており、よって SUS304、すなわち伝熱管由来の物質であることが推定できる。これは、SUS304 の場合、灰が付着することによって、伝熱管を化学腐食している可能性が高いことを示唆している。一方、NiSA-c では、このような特異的な現象は観察できず、いわゆる、NiSA-c という溶射膜が伝熱管の腐食を抑制していると判断できる。なお、この現象は、よどみ点のみならず、よどみ点から 60°離れた部分でも観察できた。

NiSA-C



NICONEL625



SUS304



側面

上面

図 3-7-4 NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の 30 分曝露後の灰付着の状況の写真

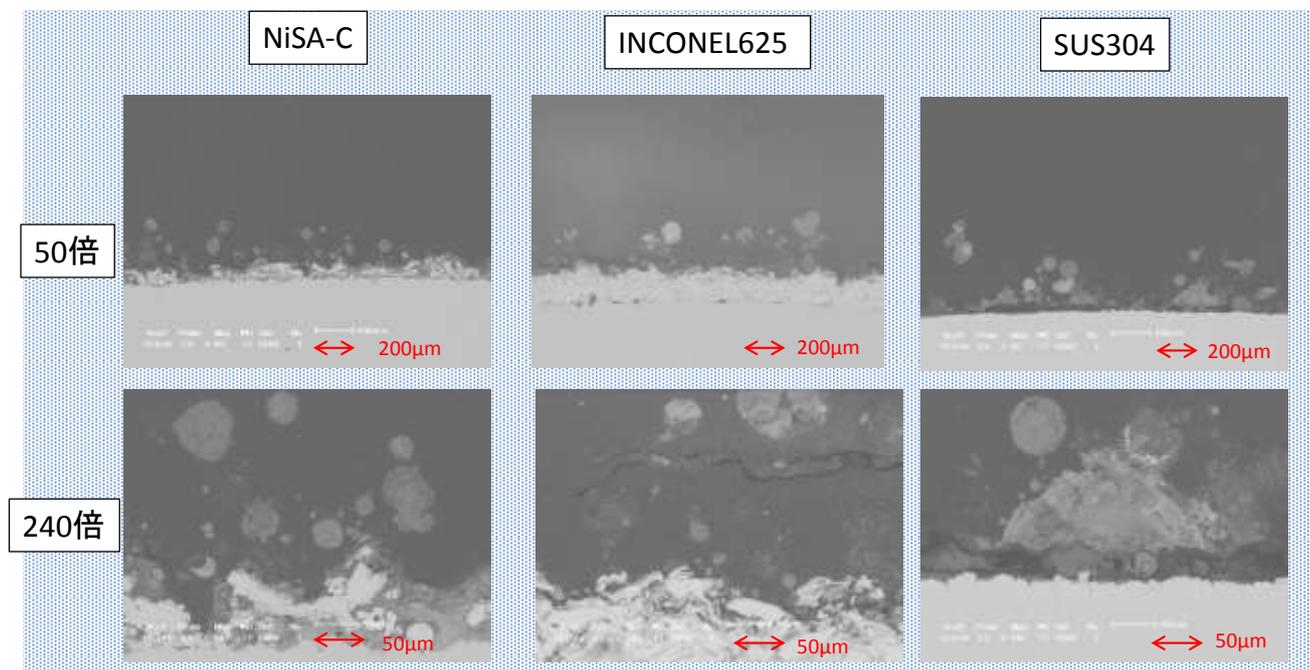


図 3-7-5 NiSA-c、INCONEL625 および SUS304 の場合のよどみ点付近における灰付着断面の BSE 写真

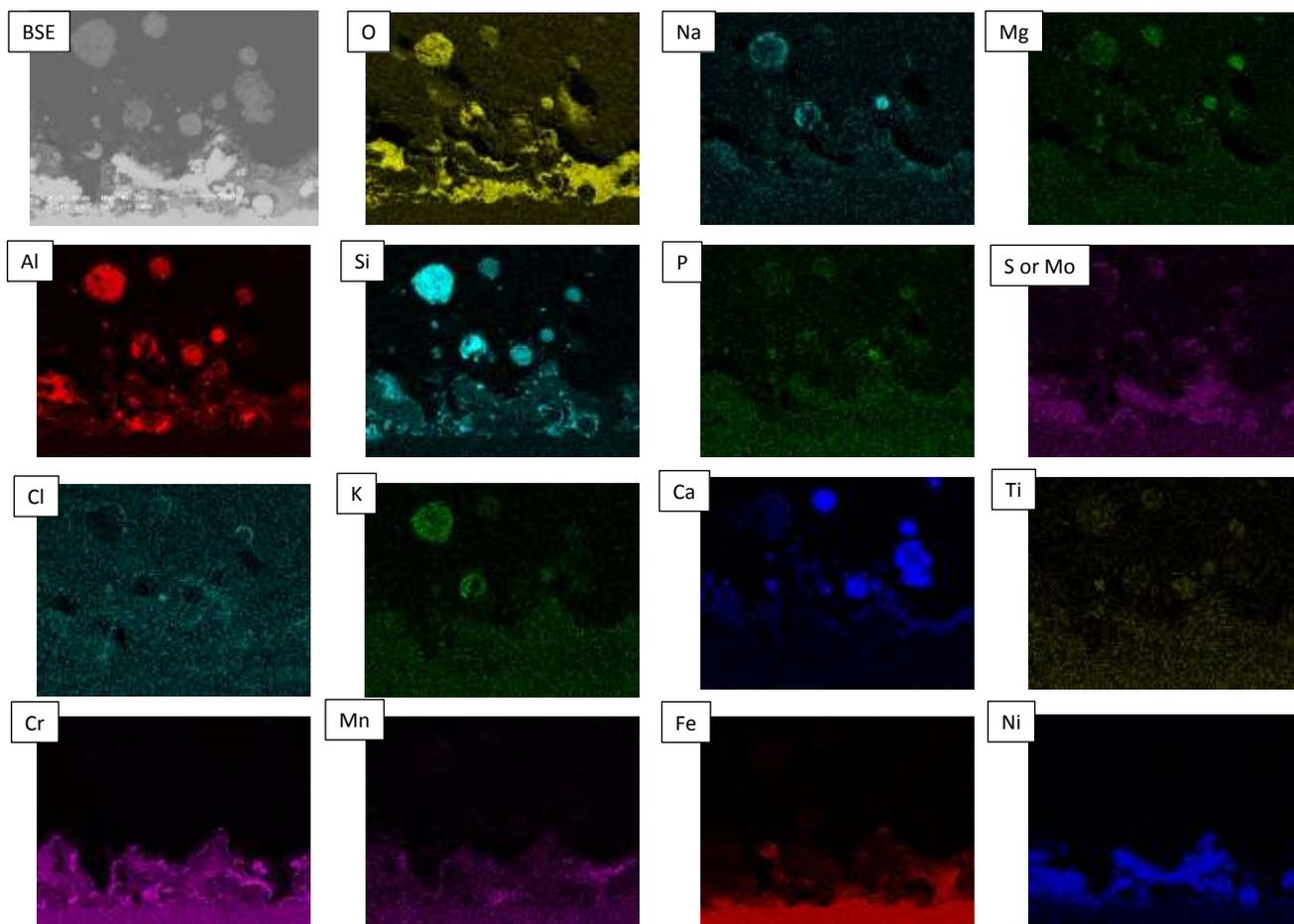


図 3-7-6 NiSA-c の場合のよどみ点付近の断面元素組成分布

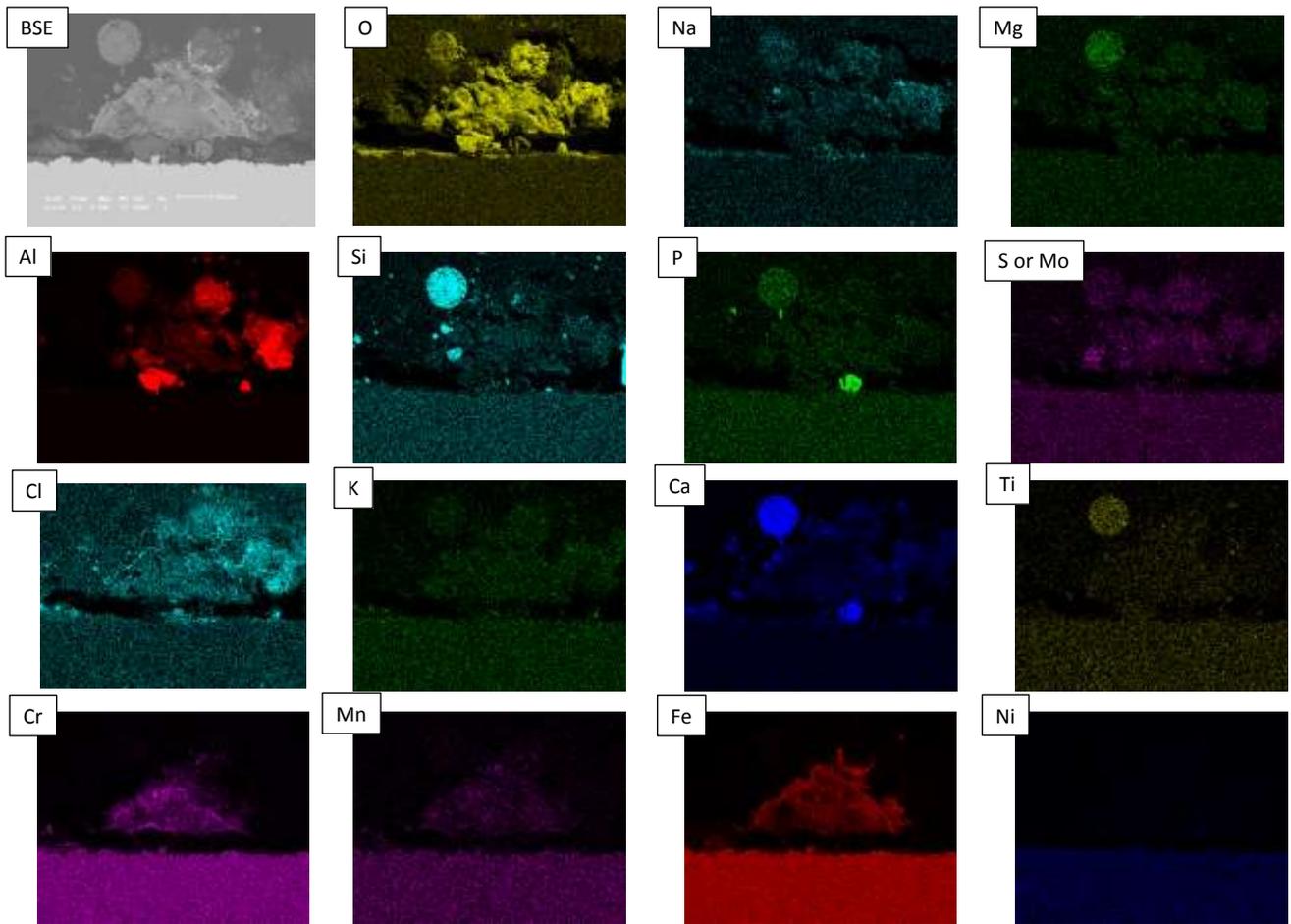


図 3-7-7 SUS304 の場合のよどみ点付近の断面元素組成分布

3.8 長期付着力測定試験

ここまでの各試験で選別された候補材料の実際の灰付着低減効果を評価する。評価手法としては、石炭灰や木質バイオマス灰で評価実績のある長期付着力測定試験機[11]を使用する。

3.8.1 試験装置・方法および条件

表 3-8-1 に示す実機廃棄物燃焼飛灰を準備、篩分けを行ない 125 μm アンダーの粒子 7.2 g を秤量、PVA 水溶液 1.0mL をバインダーとして混合した。その混合灰をペレタイザを用いて圧縮成型し (21MPa \times 1 h)、脱枠後に 110 $^{\circ}\text{C}$ \times 24h 乾燥させて試験に使用する灰ペレットを作製した。ペレット形状は $\phi 25 \times 8 \text{ mm}$ で、中心に $\phi 8 \times 4.5 \text{ mm}$ の温度測定用のくぼみを設けた。

図 3-8-1 に示す荷重容量 2 kN のロードセル (荷重測定精度 $\pm 0.5\%$) を搭載した小型荷重測定機により付着力を測定した。試験時は、灰ペレットを溶射試験片および合成灰固定用溶射皮膜ではさむ形で設置し、合成灰および試験片部位周りを SiC 電気ヒーターにて加熱、上下の SUS304 ロッドを水冷式冷却ジャケットにて冷却することにより溶射試験片と合成灰に温度勾配を再現した (冷却水温度 12 $^{\circ}\text{C}$)。合成灰温度は上部ロッドから貫通させた熱電対によって測定した。また、試験片としては、耐食性が高く、高温濡れ性試験で高い接触角を保

表 3-8-1 灰試料 (実機飛灰) [wt%]

表 3-8-1 灰試料 (実機飛灰) [wt%]		
Ash Composition	SiO ₂	11.30
	Al ₂ O ₃	6.31
	Fe ₂ O ₃	0.86
	TiO ₂	0.99
	CaO	20.27
	MgO	1.75
	Na ₂ O	12.25
	K ₂ O	13.29
	P ₂ O ₅	1.41
	SO ₂	9.00
	Cr ₂ O ₃	0.07
	MnO	0.06
	CuO	0.13
	ZnO	2.66
	PbO	0.33
	NiO	0.01
SrO	0.03	
Cl	22.00	

持っていた No.1-2 および No.2-1 ならびに比較的良好な耐食性の既製品 No.1-3、1-4 および 3-5 および比較用の No.1-8 を使用した。溶射皮膜表面粗さは表面粗さ形状測定器(ミットヨ、サーフテスト SJ-412)にて、Rz (十点平均粗さ) および Sm (凹凸平均間隔: JIS B0601) を事前に測定した。これら溶射皮膜が施工された、または施工されていない SUS304 試験片 (No.1-8) は全て、試験機に設置する前にアセトンによる超音波洗浄を行ない脱脂した。試験時の昇温速度は 300°C/時間とし、試験開始から付着力測定 (試験終了) までの間、灰ペレットに対して常時 34~40N の押し付け圧を負荷した。各設定温度に到達後 8 時間保持し、その温度条件のまま上部 SUS304 ロッド側を上方向に引張り、ロードセルによって付着力を測定。引張速度は 0.5mm/min とした。

引張・剥離操作時に測定された最大引張力と初期引張力は、表面粗さを考慮した付着面積を使用して、**図 3-8-2** のように求め、長期灰付着力は次式から求めた。

$$F_a = \frac{(L_{max} - L_{ini})}{A} \quad (13)$$

F_a : 付着力[Pa] L_{max} : 最大引張力[N]
 L_{ini} : 初期引張力[N] A : 付着面積[m²]

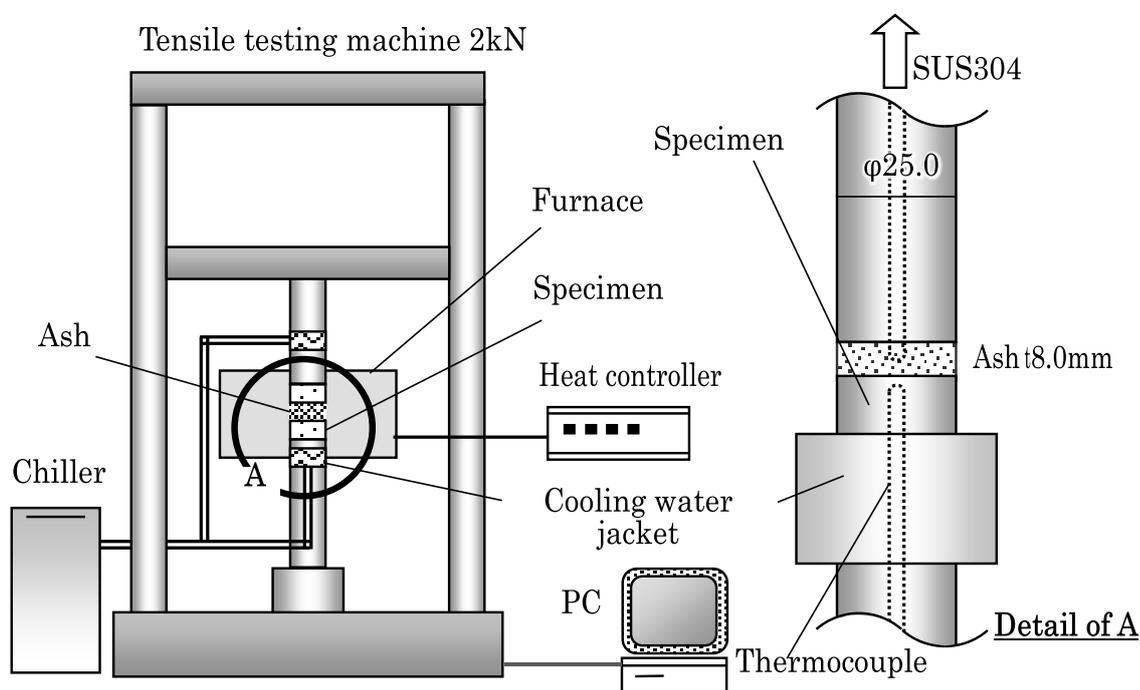


図 3-8-1 長期付着力測定試験装置

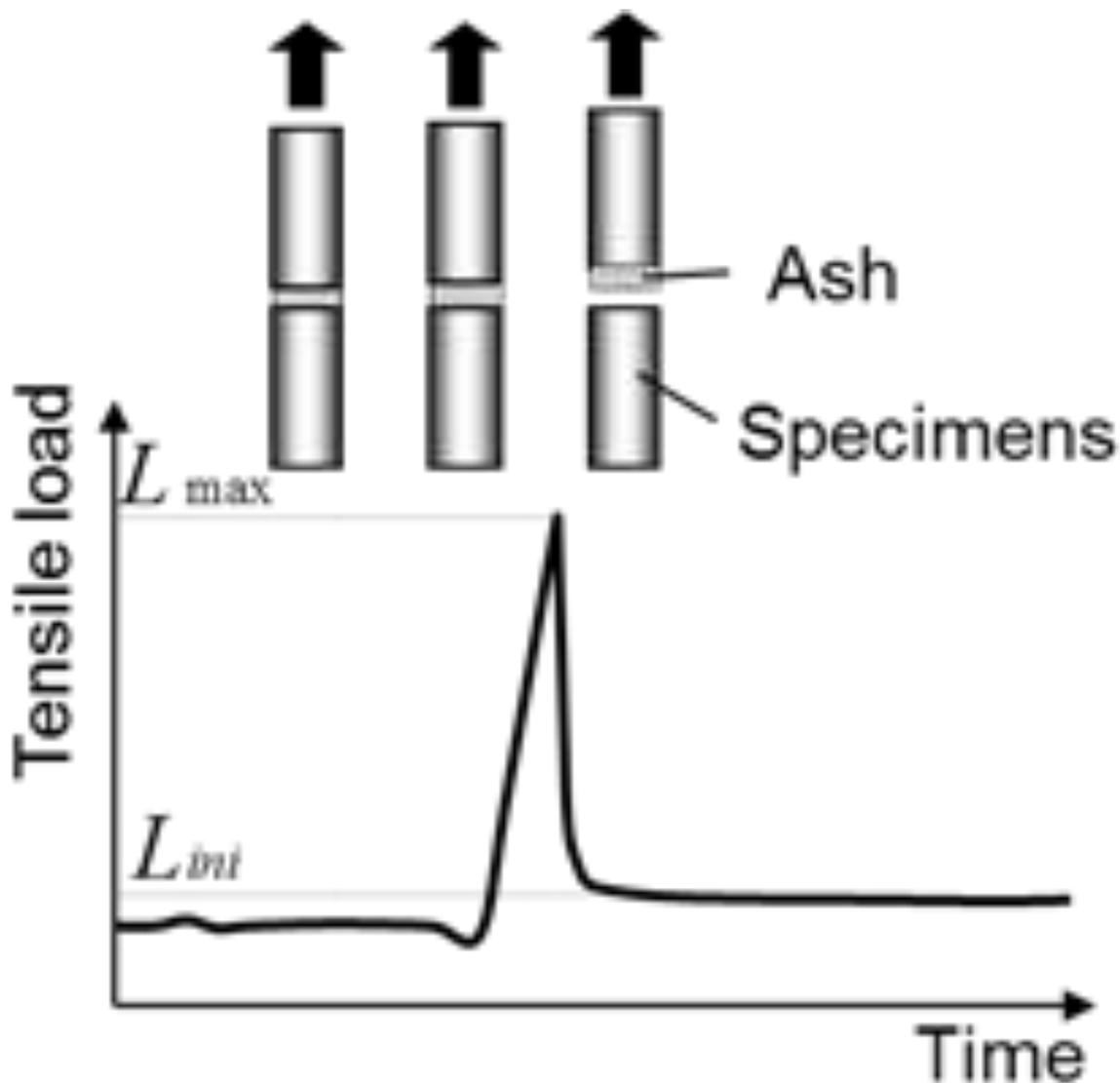


図 3-8-2 引張力の算出方法説明図

3.8.2 試験結果および考察

界面温度と付着力の関係を図 3-8-3 に示す。ここで界面温度は、候補材料内部温度（灰－金属界面から 3 mm 下の位置）と灰ペレット内部温度（同界面から 4 mm 上の位置）の平均値と定義した。また、*印付きプロットは金属表面に生じた反応層（スケール）が母材と剥離した時のもの、点線内のプロットは灰ペレットが破壊した時のもので、その他のプロットは引張時に灰－金属界面から剥離し良好に付着力が測定できた時のデータを示している。

まず SUS304 (No.1-8) では、低い温度域（460°C 近辺）で極大値を示した後、金属表面に生じていた反応スケールが剥離し、正確な付着力が測定できなかった。これはオーステナイト系材料が比較的低い温度域で灰と反応し、腐食・減肉が引き起こされることを示している。No.1-2 試験片の付着力は一定して低い値を保っているが、550°C 以上では灰ペレットの高温

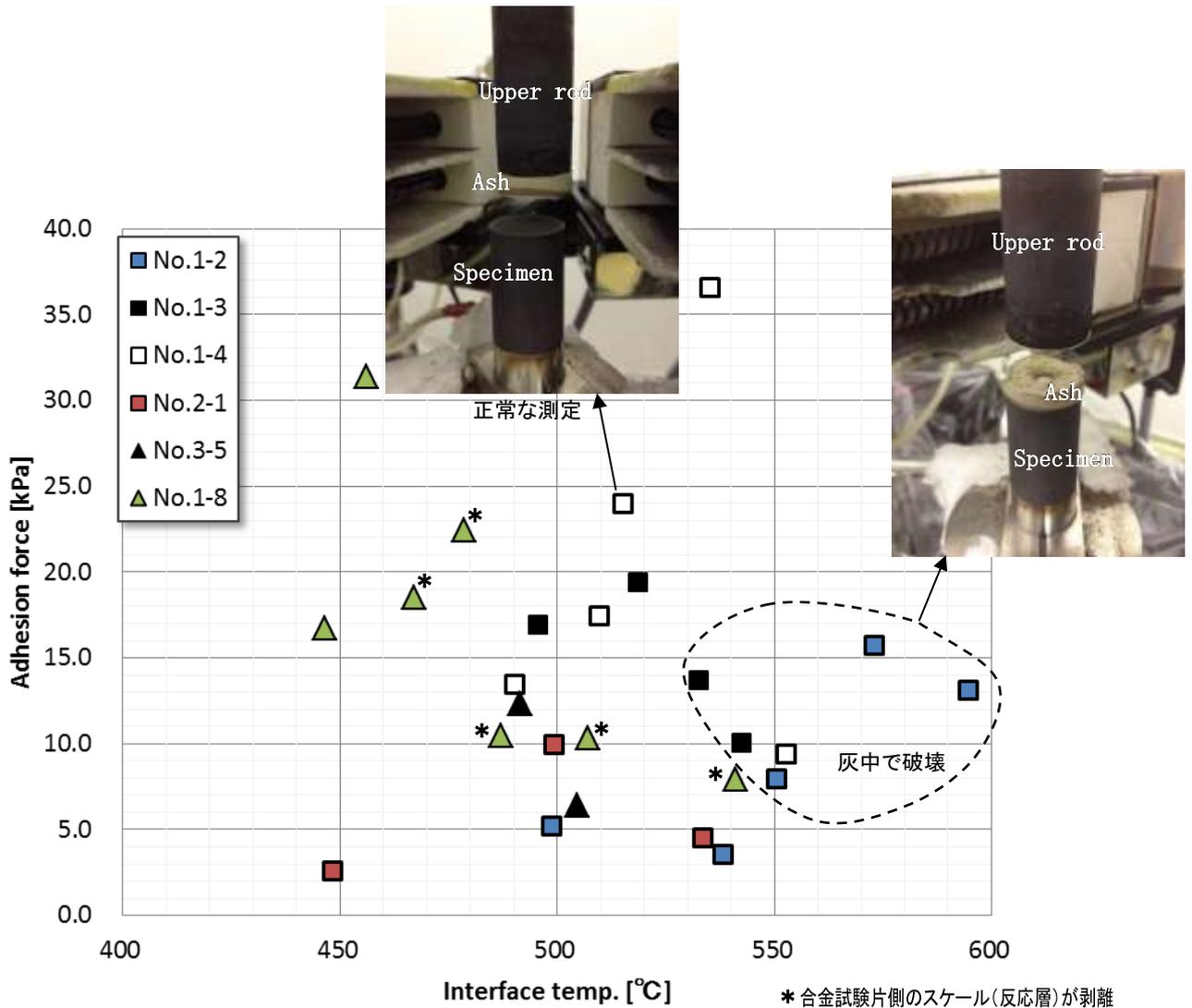


図 3-8-3 長期付着力測定結果（界面温度に対する付着力）

強度低下のため灰ペレットが破壊し、正確な付着力が測定できなかった。また、No.1-4 は 540°C 付近で極大値を示した後、No.1-2 と同様に 550°C 以上では灰ペレット部で破壊した。No.2-1 および No.3-5 は比較的低い付着力を保持していた。

本図の結果は以下のように整理できる。

- No.1-2 は最も付着力低減効果がある。
- 本試験条件では、550°C 以上では灰ペレットの強度が低下し、灰ペレット中から破壊した。
- No.1-8 は低い温度域で極大値を持ち、470°C 以上では反応スケールが母材から剥離していた。

同一の過熱器管表面温度で比較するため、界面温度 500°C における付着力を同図から求め、図 3-8-4 のとおり整理した。

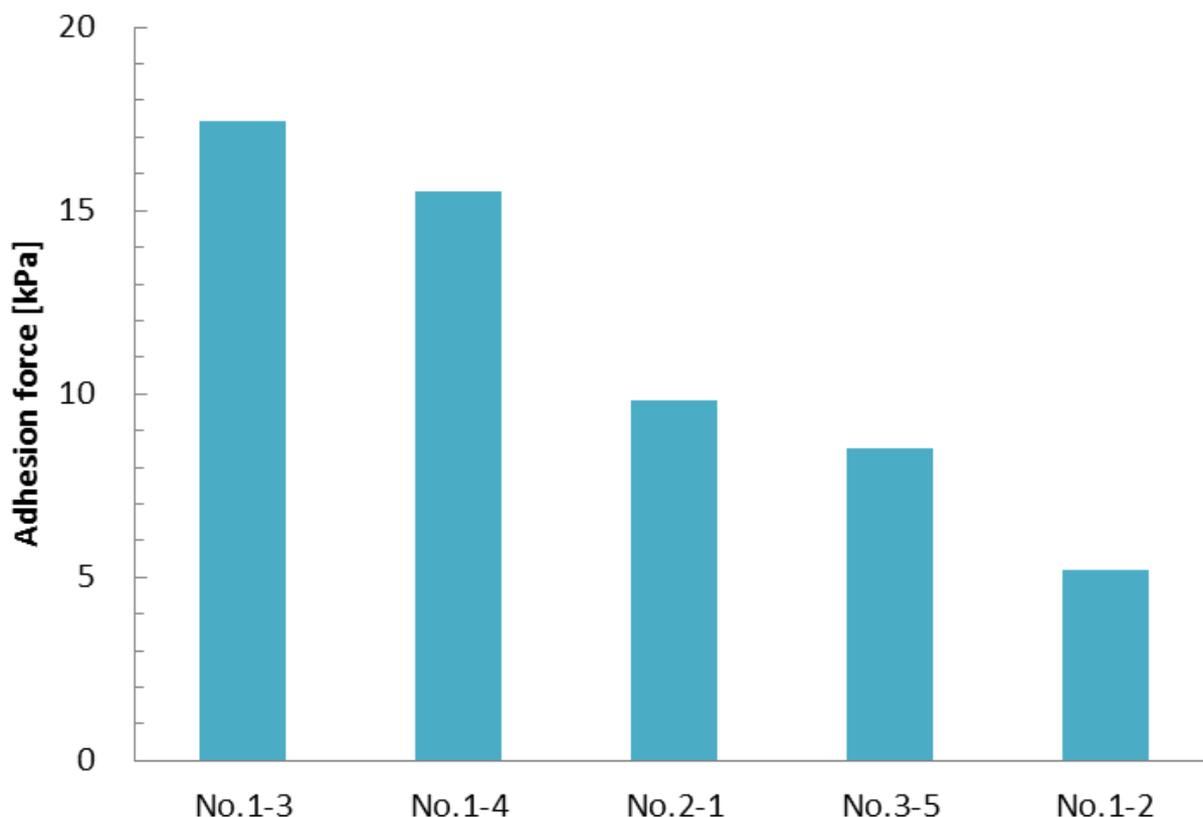


図 3-8-4 長期付着力測定結果（界面温度 500°Cにおける付着力）

3.8.3 SEM-EDS 分析結果

付着力測定後の試験片について、界面の状況を SEM-EDS で観察・分析した。特に、No.1-8 のスケール生成状況については、実機伝熱管サンプルの界面の状況と比較・評価した。まず、最も付着力の低い No.1-2 および比較用として No.1-4 の付着界面 SEM 観察画像および定性分析結果を図 3-8-5 に示す。No.1-2 の皮膜表面にはスケールなどの反応層は一切観察されず良好な状態を保っていたが、皮膜の緻密化（自溶化）が進んでいない状態も観察できた。No.1-4 は溶射材料の良好な積層状態が観察されるものの一部薄いスケールが存在していた。このスケールについて定性分析を行なったところ、溶射材成分とアルカリ金属・塩化物が検出されたことから、高い温度域では腐食生成物が存在していた。

つぎに、No.1-8 の界面観察画像を図 3-8-6 に示す。本サンプルは界面温度 487°C の付着界面であり、低い温度条件であるにも関わらず比較的厚いスケールが観察された。しかし、定性分析の結果から、本サンプルは腐食試験のものよりもスケール中の塩化物濃度が比較的低い。これは本試験が大気雰囲気で行ったことに起因するものと考えられる。つまり、腐食の機構が主に灰層の部分的な溶融による溶融塩腐食であり、高温腐食試験で生じた Cl₂ によるガス腐食とは異なるために、生成スケールの外観が変化したものと考察できる。実機における付着界面ではガス腐食と溶融塩腐食が並行して起こっていることから、本試験において

は実機の腐食機構について部分的に再現できているものとする。

3.8.4 各試験の信頼性評価

本長期付着力測定試験および高温濡れ性試験の信頼性を評価するため、高温濡れ性試験結果から主な付着力である液架橋力を計算し、長期付着力実測値と比較した。まず、次式よりかさ密度 D_b と平均灰粒径 d_a を算出する。

$$D_b = W/V \tag{14}$$

$$d_a = \frac{6}{D \times A_s} \tag{15}$$

W: 灰ペレット重量 7.31×10^{-3} [kg] V: 灰ペレット体積 3.39×10^{-6} [m³]

D: 真密度 2.39×10^3 [kg/m³] *JIS A6201 A_s: 比表面積 1.18×10^4 [cm²/g] *ブレン法

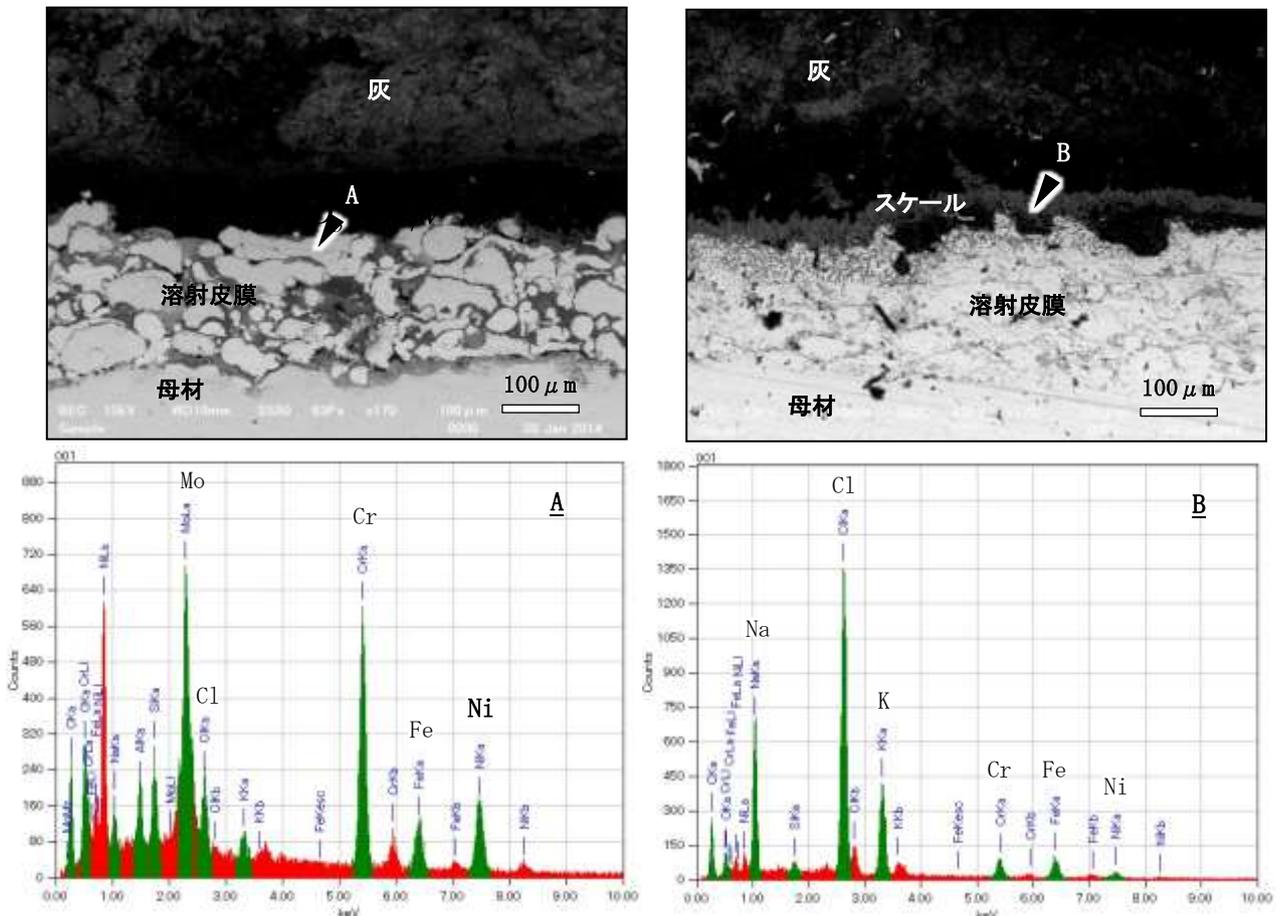


図 3-8-5 付着力測定後サンプルの SEM-EDS 分析結果 (左: No.1-2、右 No.1-4)

上段: SEM 観察画像、下段: 定性分析結果

つぎに、灰ペレットの空隙率 P と合金試験片に接触する粒子数 N_p を下式より算出する。

$$P = 1 - D_b/D \quad (16)$$

$$N_p = \frac{A_c \times (1 - P)}{A_p} \quad (17)$$

A_c : 接触面積 (ペレットと試験片) $4.91 \times 10^{-4} \text{ [m}^2\text{]}$ A_p : 1 個粒子の占有面積 $3.56 \times 10^{-12} \text{ [m}^2\text{]}$

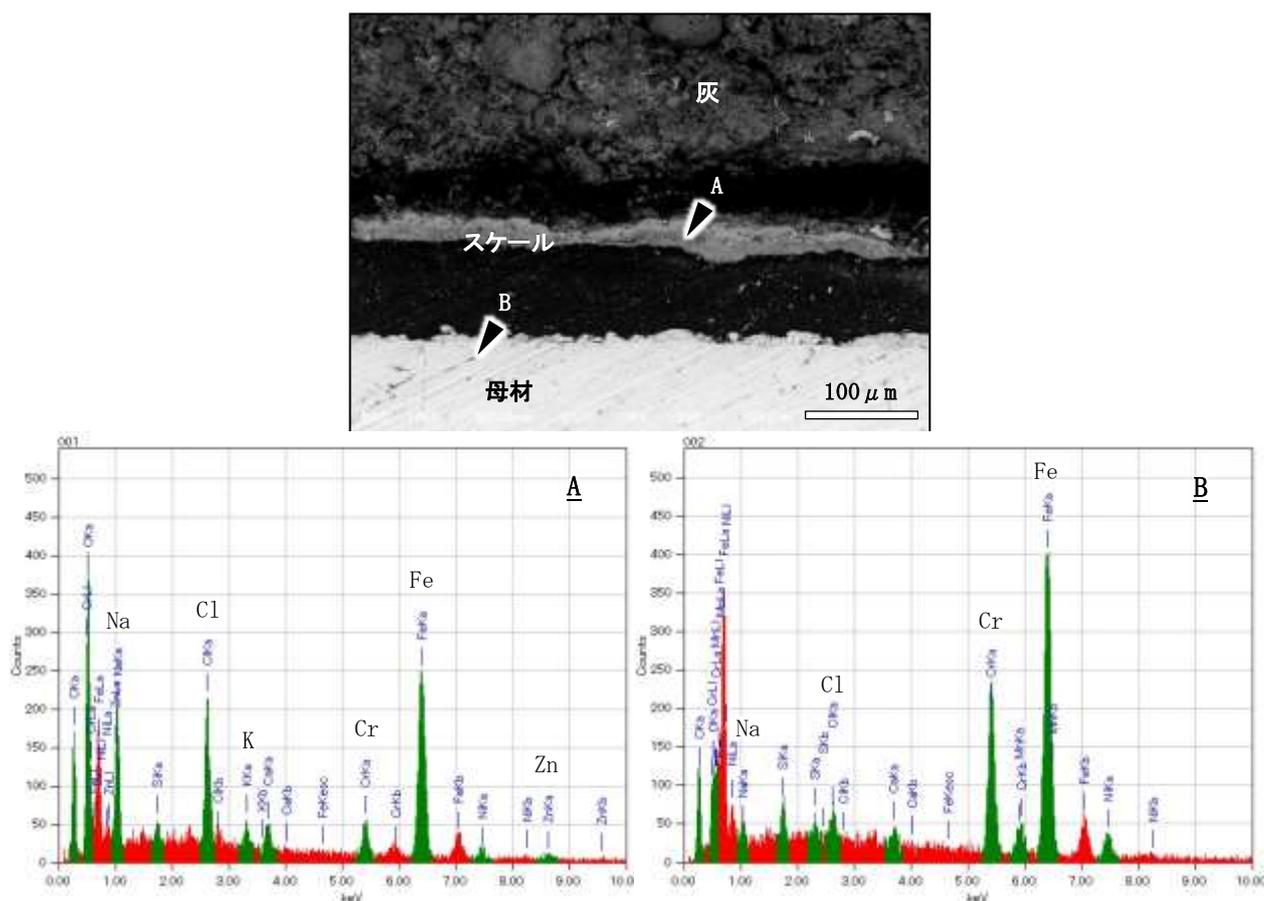


図 3-8-6 付着力測定後サンプルの SEM-EDS 分析結果 (No.1-8)

上段: SEM 観察画像、下段: 定性分析結果 (左: 観察画像中の A 点、右: B 点の分析結果)

つぎに、長期付着力測定結果から(18)式より、1 個灰粒子あたりの付着力 f_a [N/particle] を求め、高温濡れ性試験の接触角測定結果から(19)より 1 個灰粒子あたりの液架橋力 f_l [N/particle] を計算した。また、参考値として、(20)式 (Rumpf の式[12]) から積層粒子 1 個の 1 接点あたりの引張力 σ_t を算出した。

$$f_a = F_a/N_p \quad (18)$$

$$f_l = 2\pi d_a \gamma c \cos\theta \quad (19)$$

$$\sigma_t = \frac{F_a \pi d_a^2}{(1-P)k} \quad (20)$$

γ : 熔融塩の表面張力 0.2 [N/m]

θ : 各合金試験片の熔融塩に対する接触角 (500°C、大気) [degree]

k : 配位数 [-] = 3.1/ P

各合金試験片における 1 個灰粒子あたりの液架橋力と付着力の計算結果を **図 3-8-7** に示

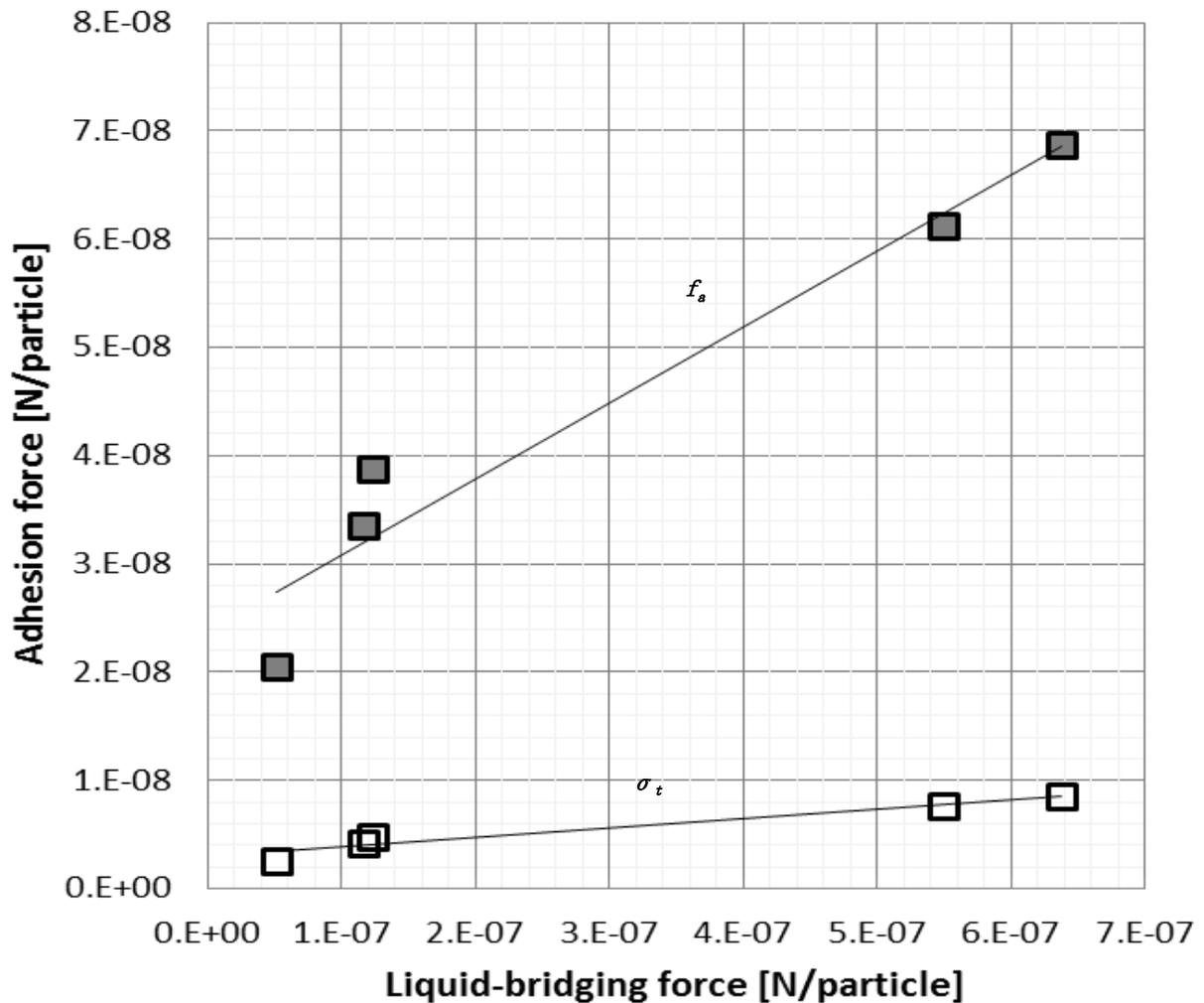


図 3-8-7 1 個灰粒子あたりの液架橋力と付着力 (500°Cにおける比較)

す。本図より、長期付着力試験結果と高温濡れ性試験結果に良い相関があることが分かる。ただし、それぞれの付着力の絶対値を比較した場合、1 個灰粒子あたりの液架橋力が大きくなっているが、これは仮定した熔融塩の表面張力が実際はもっと小さい値であること (伊藤らによれば 0.14 以下[13])、付着力試験における付着界面では熔融塩が全面溶融しているの

ではなく部分的溶融であることの二点の要因が考えられる。本結果は、溶融塩の溶融に伴って発生する液架橋力が付着力の主な要因になっていることを裏付けており、長期付着力試験および高温濡れ性試験の信頼性を示すものと結論できる。

3.8.5 長期付着力測定試験のまとめ

長期付着力測定試験を行ない、スクリーニングされた試験片の廃棄物灰に対する付着力を測定した。その結果、No.1-2、No.3-5、No.2-1 の溶射材料が付着力低減に寄与しうる材料であることを明らかにした。また、1個灰粒子あたりの付着力を計算し、高温濡れ性試験結果から得られた液架橋力と比較することで、廃棄物灰の付着力評価試験法として長期付着力試験および高温濡れ性試験が有効であることを示した。

3.9 溶射材の材料品質評価

以上、一連の各種実験、試験を通して、廃棄物焼却炉の伝熱管の表面溶射の材料として適するものが、NiSA-b ないしは NiSA-c であることが判明した。そこで、本項では、両溶射材料を実際の廃棄物焼却炉の伝熱管に溶射することを想定した場合に必要な品質評価を行った。具体的な品質評価項目は、溶射被膜の熱伝導率、溶射被膜の硬さ、母材—溶射被膜の密着力および溶射歩留まり（溶射効率）である。

3.9.1 溶射被膜の熱伝導率

溶射被膜の熱伝導率は、室温（20℃）および 300℃という 2つの条件で実施し、測定法はレーザーフラッシュ法を採用した。まず、試作した NiSA-b および NiSA-c の熱伝導率測定用試験材の溶射被膜厚さの測定結果を表 3-9-1 および 3-9-2 それぞれ示す。両表より、概ね溶射被膜の厚みは 220～250 μm の範囲であることが分かる。表 3-9-3 に、両材料の熱伝導率の測定結果を示す。本表より、室温条件では 14～15 W/(m·K)、300℃条件では 18～19

表 3-9-1 NiSA-b の熱伝導率測定用試験材の溶射被膜厚さ

	プラスト前 (mm)	プラスト後 (mm)	溶射後 (mm)	皮膜 (μm)
B1	1.40	1.46	1.71	250
B2	1.42	1.52	1.74	220

表 3-9-2 NiSA-c の熱伝導率測定用試験材の溶射被膜厚さ

	プラスト前 (mm)	プラスト後 (mm)	溶射後 (mm)	皮膜 (μm)
C1	1.40	1.42	1.64	220
C2	1.41	1.42	1.67	250

W/(m·K)であり、材料温度が上昇すると、やや熱伝導率も増加している。なお、この熱伝導率のオーダーはステンレス鋼とほぼ同様な値である。

3.9.2 溶射被膜の硬さ

溶射被膜の硬さは、マイクロビッカース試験によって測定した。得られた測定結果を表 3-9-4 に示す。本表より、溶射被膜の硬さは NiSA-b の方が NiSA-c よりも約 3 倍硬いことが分かる。NiSA-b のビッカース硬さは 700 程度であり、定性的に言えば、ナイフで傷をつけることができず刃が傷む程度の硬さを有している。

表 3-9-3 NiSA-b および NiSA-c の熱伝導率の測定結果

材料	温度 (°C)	繰返し	熱拡散率 (cm ² /sec)	密度 (g/cm ³)	比熱 (J/g・K)	熱伝導率 (W/m・K)
NiSA-b	室温 (20°C)	1	0.0424	7.517	0.461	14.7
		2	0.0414		0.461	14.3
		平均				
	300°C	1	0.0484	7.517	0.509	18.5
		2	0.0487		0.509	18.6
		平均				
NiSA-c	室温 (20°C)	1	0.0440	7.626	0.460	15.4
		2	0.0433		0.460	15.2
		平均				
	300°C	1	0.0511	7.626	0.506	19.7
		2	0.0512		0.506	19.8
		平均				

表 3-9-4 マイクロビッカース試験による溶射被膜の硬さ

材料	荷重	繰返し	硬さ
NiSA-b	500 g	1	668.08
		2	715.28
		3	735.57
		4	767.66
		5	659.20
		平均	709.16
NiSA-c	100 g	1	213.04
		2	224.30
		3	202.61
		4	213.04
		5	186.85
		平均	207.97

3.9.3 母材と溶射被膜の密着力

密着力の測定は、JIS H 8402 に従って測定した。まず、使用した試験材の溶射被膜厚さの結果を、NiSA-b および NiSA-c に対して、表 3-9-5 および 3-9-6 にそれぞれ示す。

表 3-9-5 NiSA-b の密着力測定用試験材の溶射被膜厚さ

	プラスト前 (mm)	プラスト後 (mm)	溶射後 (mm)	皮膜 (μm)
B1	48.30	48.34	48.60	260
B2	48.40	48.34	48.60	260
B3	48.23	48.26	48.53	270

表 3-9-6 NiSA-c の密着力測定用試験材の溶射被膜厚さ

	プラスト前 (mm)	プラスト後 (mm)	溶射後 (mm)	皮膜 (μm)
C1	48.27	48.29	48.62	330
C2	48.22	48.23	48.68	450
C3	48.39	48.33	48.70	370

得られた密着力測定の結果を表 3-9-7 に、試験片の写真を図 3-9-1 に示す。破断面はいずれも溶射被膜部内であったことから、溶射被膜と母材との密着性は良好であると判断でき、採用した溶射法が、十分に実用性に耐えうる溶射技術であるといえる。

表 3-9-7 密着力測定結果

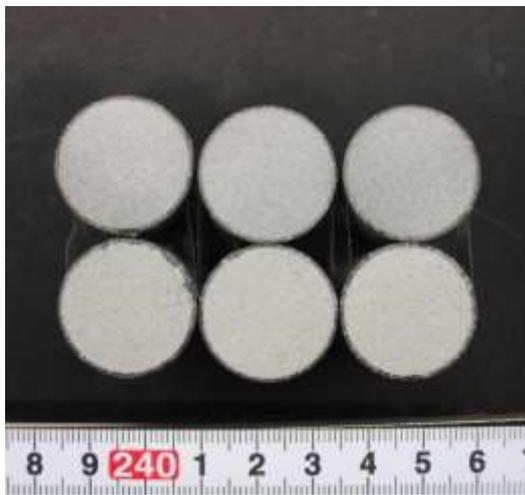
材料	繰返し	試験片径 (mm)			断面積 (mm ²)	破断荷重 (kN)	密着力 (N/mm ²)
		x	y	平均			
NiSA-b	1	24.97	24.97	24.97	489.45	6.5	13.28
	2	24.98	24.98	24.98	489.84	8.0	16.33
	3	24.99	24.99	24.99	490.23	7.6	15.50
NiSA-c	1	24.97	24.97	24.97	489.45	4.2	8.58
	2	24.98	24.98	24.98	489.84	4.9	10.00
	3	25.00	24.99	25.00	490.43	5.7	11.62

3.9.4 溶射歩留まり

$\phi 45 \times 250$ mmL のステンレスパイプに対し、250 mm の位置から 10 秒間溶射し、前後の重量差を、使用した溶射材料重量で除した百分比で溶射歩留まりを評価した。



試験前 (B1-3 : NiSA-b、C1-3 : NiSA-c)



NiSA-b



NiSA-c

試験後

図 3-9-1 密着力測定に使用した試験片の写真

溶射歩留まり（溶射効率）の測定結果を**表 3-9-7**に示す。本表より、両溶射材ともに歩留まりは 80 %を上回っており、さらに向上させるための溶射法の改善も必要ではあるが、基本的に一般的な歩留まりであると判断している。

表 3-9-7 溶射歩留まり（溶射効率）測定結果

材料	繰返し	被膜重量 (g)	材料使用量 (g)	溶射歩留り (%)
NiSA-b	1	21.35	23.15	92.22
	2	21.31	29.41	72.46
	3	19.57	20.79	94.13
	平均			86.27
NiSA-c	1	19.48	22.39	87.00
	2	18.24	21.18	86.12
	3	17.87	21.04	84.93
	平均			86.02

3.10 伝熱管表面溶射法の実装を想定した場合の経済効果の推参

表 3-10-1[14]に、ごみ焼却施設の発電状況を示す。本表より、平成 25 年度時点では、発電設備を有する施設は 328 施設で全ごみ焼却施設の 28.0%を占め、発電能力の合計は 1,770MW である。また、総発電電力量 7,966GWh であり、約 240 万世帯分の年間電力使用量に相当している。また、図 3-10-1[14]に、ごみ焼却施設の発電効率別の施設数を示す。本表より、発電設備を有する施設のうち、発電効率が 10%以上の施設は 214 施設であり、全体の 67%を占める。うち、発電効率が 20%以上の施設は 16 施設にとどまっている。さらに、図 3-10-2[15]に、ごみ発電効率の変遷を示す。本図より、発電効率は着実に向上しており、近年では 100t/日～150t/日規模のいわゆる小規模施設においても、発電効率（設計値）が 19%～21%と高い効率を有している。これらの施設はすべて蒸気条件が 4MPa、400℃と高温高圧になっている。

表 3-10-1 ごみ焼却施設の発電状況－平成 25 年度（ ）内は平成 24 年度

発電施設数		328	(318)
総発電能力	(MW)	1,770	(1,754)
発電効率(平均)	(%)	12.03	(11.92)
総発電電力量	(GWh)	7,966	(7,747)

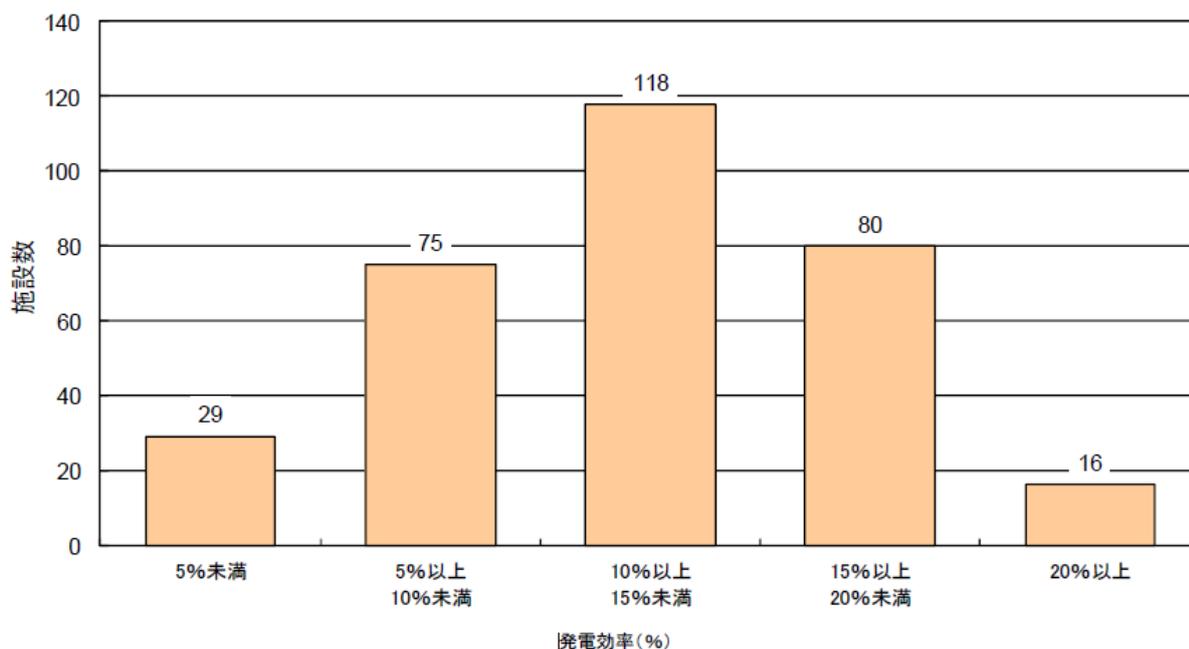


図 3-10-1 ごみ焼却施設の発電効率別の施設数（平成 25 年度）

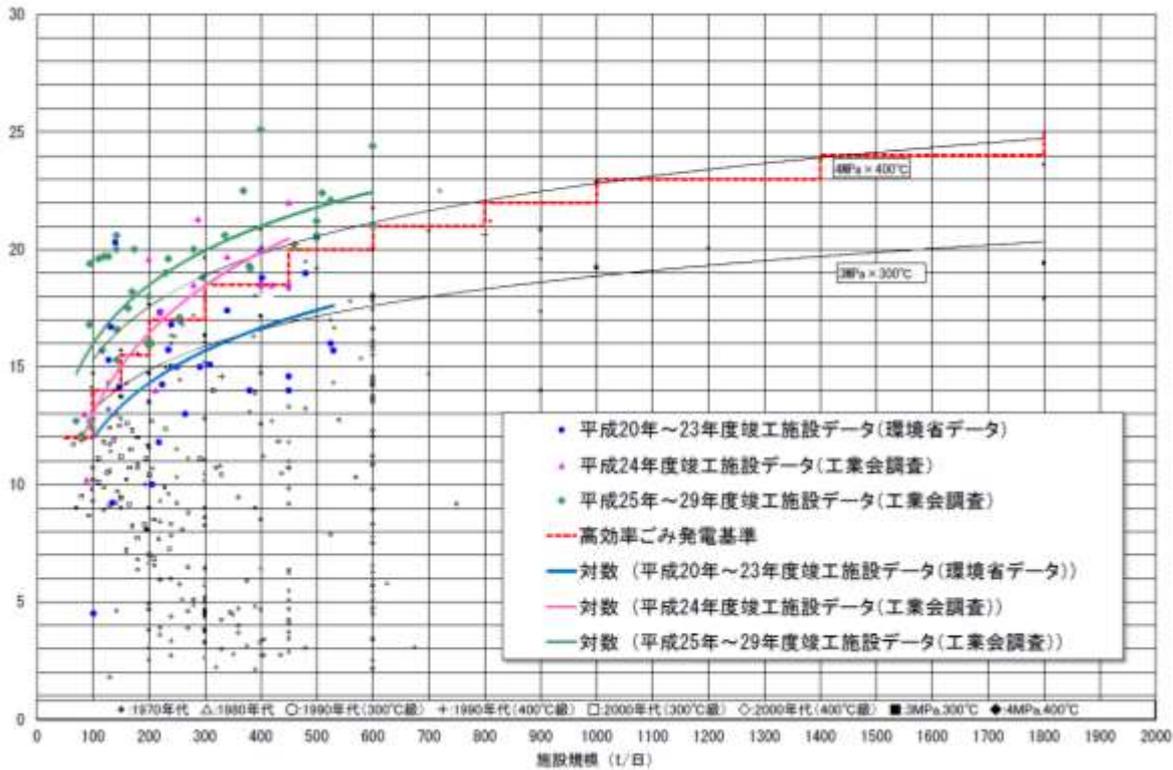


図 3-10-2 ごみ発電効率の変遷

3.10.1 推算方法

i) コスト試算方法

溶射材料の実用化によって得られるコストメリットには、いくつかのパターンが存在する。ここでは、現実的に起こりうる条件を想定してコスト試算を行った。

ii) 前提条件

ごみ焼却施設の廃熱ボイラは、熱交換伝熱部分は主に炭素鋼でできているが、過熱器管のうちある程度高温になるものは SUS 材が適用されている。今回の試算の前提条件として、溶射材料の性能を以下の通り仮定した。

- ・本溶射材料は何れの材料の表面に対しても施工可能であること
- ・溶射皮膜の寿命は 10 年であること
- ・400°C以下では溶射材表面への灰付着量は従来の半分程度であること
- ・450°Cの高温条件では従来 400°Cと同等の灰付着量であること

その他の想定条件は、表 3-10-2 の通りである。

表 3-10-2 コスト試算における諸条件

項目	想定条件
対象コスト	建設費+20年間維持管理費
ごみ処理施設規模	100t/d・炉×3炉
操炉形態	常時2炉運転
ボイラ清掃頻度	2回/年・炉
蒸気条件	4MPa, 400℃
発電端効率	20%
発電電力量	35,000MWh/年
スートブロー蒸気使用量	1.5ton/回×2回/日・炉
蒸気タービン通気量あたり発電量	180kWh/ton
売電単価	13円/kWh

iii) 導入シナリオ

溶射材料に期待される性能に応じて、以下の3つのシナリオを用意し、それぞれの場合のコストメリットを算出した。

・シナリオ1（既設炉への適用）

既設炉の廃熱ボイラ水管および過熱器管に、現場で本開発材料を溶射施工する。伝面への灰付着量が従来の半分程度となり、ボイラ清掃頻度とスートブロー頻度が半分になる。

・シナリオ2（新設炉への適用・ボイラのコンパクト化）

新設する施設用のボイラ水管および過熱器管に、工場で本開発材料を溶射施工する。伝面への灰付着量が従来の半分程度となるので、ボイラ清掃頻度とスートブロー頻度は従来と同等とすれば、ボイラの伝面を縮小し、コンパクト化することができる。

・シナリオ3（新設炉への適用・ボイラ発生蒸気の高圧高温化）

新設する施設用のボイラ水管および過熱器管に、工場で本開発材料を溶射施工する。伝面温度を従来よりも50℃上げて、灰付着量は従来と同等となるので、過熱蒸気温度を400℃から450℃に上昇させて送電端効率が2ポイントアップ（例：発電端効率20%→22%、発電量10%UP）しても、従来と同様のボイラ清掃頻度とスートブロー頻度となる。

3.10.2 結果と考察

i) コスト試算結果

各シナリオにおける収益改善額の試算結果を表 3-10-3 に示す。

表 3-10-3 コスト試算結果

項目	シナリオ1 (既設炉)	シナリオ2 (新設炉・コン パクト化)	シナリオ3 (新設炉・蒸 気条件向上)
溶射施工費(現場)	¥60M		
溶射施工費(工場)		¥30M	¥30M
溶射メンテ費(現場)	¥60M	¥60M	¥60M
タービン発電機関連仕様アップ			¥50M
コストアップ小計	¥120M	¥90M	¥140M
ボイラ製作・工事費削減		¥150M	
ボイラ清掃費削減	¥300M		
売電増(スートフロア不使用分)	¥51M		
売電増(発電効率上昇分)			¥910M
コストダウン・収入アップ小計	¥351M	¥150M	¥910M
収益改善額	¥231M	¥60M	¥770M

シナリオ1では、最大のコストメリットはボイラ清掃頻度の低減であることがわかる。溶射のメンテナンス頻度が多少増えても、灰付着低減効果が維持されるのであれば、十分に収益の改善が期待できる。

シナリオ2では、灰付着低減効果が実証されれば、新設の段階から溶射施工を組み込んでおくことにより、ボイラ伝熱面積の縮小などの、イニシャルコストの低減効果が享受できるが、イニシャルコストのみの低減となるため、収益改善額はそれほど大きくはない。

シナリオ3では、灰付着低減によって、ボイラ材料の腐食速度が低下する効果を定量化した。今回のラボ試験結果や熱力学平衡計算では、本開発材料を溶射することによって従来材料では 50℃高いときと同じ灰付着挙動を示すと期待できる。これによって、ボイラ発生蒸気条件を 50℃上昇できれば、売電量の増加により、大きな収益改善につながることをわかる。

4. 結論

発電施設を有した一般廃棄物焼却炉では、灰付着に起因した伝熱阻害や廃棄物中に含有している塩化物による高温腐食等による運転障害が生じている。よって、現状、ボイラ効率は平均で約 10%と低水準であり、また、付着した灰の清掃のために、数ヶ月に一度の割合で開放点検を行なわなければならない、施設の稼働率低下による効率低減も余儀なくされている。このような観点から、蒸気温度の高温化が望まれてはいるものの、灰付着の増加や塩化物による高温腐食が懸念されるため、現状技術ではその実現が困難であった。そこで本研究では、このような現状を打破するために、廃棄物焼却施設におけるエネルギー回収効率向上を目指した伝熱管の表面改質技術の開発を遂行した。具体的には、まず、廃棄物焼却灰の伝熱管への付着機構を解明した上で、高温界面反応科学に基づいた灰付着を低減可能な溶射材料の開発、実機の焼却炉を想定した溶射施工技術等の開発を行った。得られた主な結果を以下に纏める。

初年度、実機廃棄物焼却炉内に付着した灰粒子および伝熱管表面上の灰付着層を採取し、各種詳細分析等を実施した。結果の一例として、火炉側付着灰と伝熱管近傍付着灰とに組成の差異があること等を明らかにし、また、灰付着界面分析により付着位置における Pb の含有量に注意が必要であること等も明らかにした。

つぎに、次年度では、耐食性を有する材料であること、現地適用性に優れた施工技術に基づく材料であることおよび伝熱阻害とならない材料であることを基本条件とし、初年度で得られた既往の知見や熱力学平衡計算による解析結果、さらには、選定した各溶射材料に対する高温濡れ性、耐腐食性、腐食減量の定量化、灰付着低減効果の実証、廃棄物燃焼場を模擬した条件における灰付着抑制効果の実験的検討を、それぞれ高温濡れ性試験、塗布法による高温腐食試験、交流インピーダンス試験、長期付着力測定試験および縦型炉による灰付着試験によって実施した。結論として、すべての必要条件を十分に満足する溶射材料は NiSA-b ないしは NiSA-c であり、他の溶射材料や参照試料である SUS304 と比較しても、耐腐食性や付着抑制効果に優れていた。

最終年度では、実機廃棄物焼却炉への実装を想定して、開発した溶射被膜の実装にかかわる各種物性を測定するとともに、溶射の有無による経済性検討も行った。

5. 参考文献

- [1] 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、適用動向、まてりあ、41、3、2002
- [2] R. W. Bryers, Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer due to impurities in steam-raising fuels, Prog. Energy Combust. Sci., 22, 1, pp.29-120, 1996
- [3] M. Aho, J. Silvennoinen, Preventing chlorine deposition on heat transfer surface with aluminum-silicon rich biomass residue and additive, Fuel, 83, 10, pp.1299-1305, 2004
- [4] M. Montgomery, O. H. Larsen, Characterization of deposits and their influence on corrosion in waste incineration plants in Denmark, Corrosion, 01184, 2001
- [5] S. van Loo, J. Koppejan, The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, Earthscan Ltd., p. 279, 2008
- [6] P. Rademakers *et al.*, Review on corrosion in waste incinerators and possible effect of bromine, TNO report, I02/01333/RAD, 2002
- [7] H. Naganuma, N. Ikeda, T. Kawai, T. Takuwa, T. Ito, Y. Igarashi, R. Yoshiie, I. Naruse, Control of ash deposition in pulverized coal-fired boiler, Proceedings of Combustion Institute, 32, 2709-2716, 2009
- [8] 長沼宏, 池田信矢, 伊藤正, 佐藤文夫, 浦島一晃, 多久和毅志, 義家亮, 成瀬一郎, 界面反応を伴う石炭灰付着機構の解明, 日本エネルギー学会誌, 88, 9, pp.816-822, 2009
- [9] M. Prudenziati, M. L. Gualtieri, Electrical Properties of Thermally Sprayed Ni and Ni20Cr-Based Resistors, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 17(3), pp. 385-393, 2008
- [10] D. Bankiewicz, S. Enestam, P. Yrjas, M. Hupa, Lab-scale Investigations of Zn and Pb Induced High Temperature Corrosion of two Commercially Used Superheater Materials, Impacts of Fuel Quality, 24, 2010
- [11] H. Naganuma, N. Ikeda, T. Ito, M. Matsuura, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, Reduction mechanisms of ash deposition in coal and/or biomass combustion boilers, Fuel, 106, pp.303-309, 2013
- [12] 粉体層の操作とシミュレーション, 粉体工学会編, 日刊工業新聞社発行, p.40, 2009
- [13] 伊藤尚、柳ヶ瀬勉、杉之原幸夫、日本鋳業会誌、77(880), pp. 895-898, 1961
- [14] 環境省、一般廃棄物の排出及び処理状況等（平成 25 年度）について、2015
- [15] 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 参考資料 1、2014

6. 研究発表

論文発表

・ Y-J. Wei, H-X. Li, Q-Y. Wang, K. Honma, N. Yamada, Y. Ninomiya, Effect of H₂S concentration in gasified gas on the microstructure and leaching properties of coal slag, submitted to Fuel

研究等発表

・ 山本貴文、布目陽子、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、廃棄物燃焼場における伝熱管への灰付着機構の解明、化学工学会第 44 回秋季大会、東北大学、9/19-21 (2012)

・ 山本貴文、布目陽子、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、廃棄物燃焼場における灰付着機構の解明とその低減効果の検討、日本燃焼学会第 50 回燃焼シンポジウム、12/5-7 (2012)

・ H. Naganuma, Y. Sasaki, M. Noguchi, H. Cho, J. Chen, Y. Ninomiya, Y. Azuma, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, Corrosion and deposits from combustion of solid waste, International Symposium on EcoTopia Science '13, P-3-35, 2013

・ 佐々木頼明、長沼宏、野口学、長洋光、二宮善彦、Juan CHEN、成瀬一郎、義家亮、植木保昭、廃棄物発電プラントにおける灰付着低減溶射材料の耐食性評価、第 23 回日本エネルギー学会大会、 pp.260-261、2014

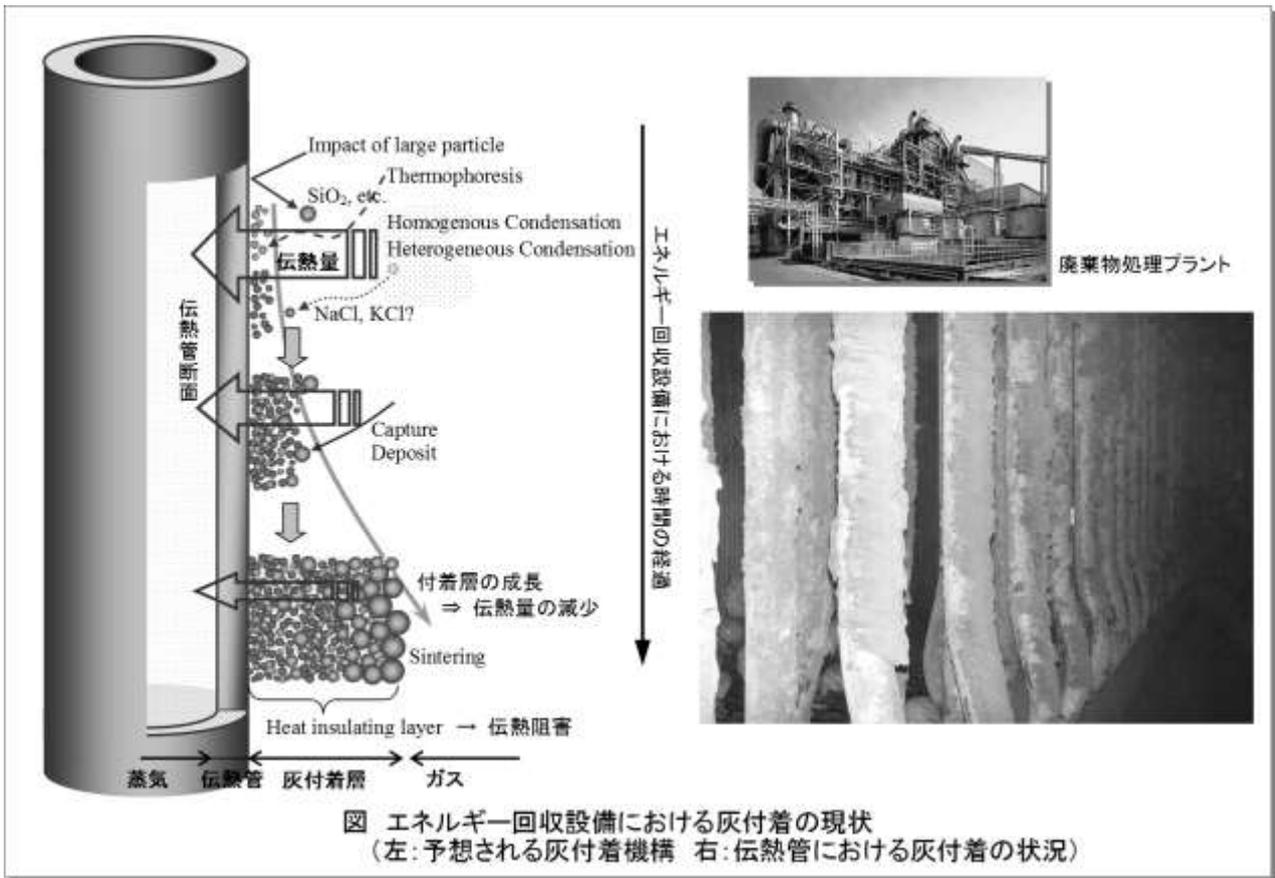
※「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) International Symposium on EcoTopia Science '13, "Innovation for Smart Sustainable Society" でのシンポジウム、Session 3: Green Technology for Energy Generation, Conversion and Storage (主催：名古屋大学エコトピア科学研究所、2013 年 12 月 13-15 日、名古屋大学 IB 館、観客約 100 名) にて論文発表・討論

7. 知的財産権の取得状況

特になし

8. 研究概要図



9. 英文概要

Innovative Enhancement of Power Generation Efficiency in Waste Incineration by Surface Treatment Technology on Heat Exchanger Tube

Ichiro Naruse, Nagoya University, 3K123011

Protective surface treatment via several kinds of cost-effective thermal spraying alternate materials as corrosion resistance was developed and investigated in this study for heat-exchanged tubes in waste incinerators with quite aggressive environment. Different thermal spraying materials including NiSA-a, NiSA-b, NiSA-c, SUS304 and so forth were investigated to evaluate their performance on reduction of corrosion and ash deposition. Three corrosion tests including high-temperature wettability test, long-term adhesion force experiment and hot corrosion test were performed, respectively. As has been proven, the specimens coated with Fusible Ni-SA-c and Fusible Ni-SA-b exhibited high contact angles in either air or simulated flue gas condition, which indicated a low ash wettability and liquid-bridge force. The low adhesion force for specimens with coatings of NiSA-b and NiSA-c further illustrated their good performance to improve the tube corrosion resistance. The two kinds of coating caused weight loss of specimen after hot corrosion test noticeable decrease, in particular NiSA-c, decreasing to almost zero. In addition, comparing to the base tube of SUS304, NiSA-c led to the amount of ash deposition on tube surface decrease by 20.5%. The combination results of these corrosion tests supported that NiSA-c as thermal spraying material exhibits excellent corrosion resistance, which is able to prevent the heat transfer surface from high-temperature corrosion and thus enhance the life of the tube. Furthermore, it was found that the high-temperature wettability test is an effective approach to evaluate the performance of different materials for the control of corrosion and ash deposition.