

都市ゴミ焼却発電ボイラでの灰障害

茂田 潤一^{*1} 知恵賢二郎^{*2}
 Shigeta Jun-ichi Chie Kenjiro

都市ゴミ焼却発電ボイラ内で確認されたクリンカについて、性状調査（化学組成、X線回折）を行い、クリンカの発生原因および腐食性を検討した。その結果、ゴミ中に含まれるアルカリ金属が塩化物、硫酸塩等を形成し、さらにこれら一部が低融点の複合化合物となることを確認した。これらアルカリ化合物が他の灰成分と共にクリンカとして付着・堆積し、一部溶融して高温腐食を発生させたことがわかった。

キーワード：都市ゴミ、廃棄物、低融点化合物、発電ボイラ、灰障害、高温腐食、クリンカ、溶融塩

1. はじめに

日本では毎年都市ゴミ約 5000 万トンが発生し、そのうちの約 80%が焼却処理されている。焼却処理で発生する排熱を利用する動きが近年活発化している。特に再生可能エネルギーに位置付けられる都市ゴミ焼却発電は、熱エネルギーの安定供給源として期待されている。

しかし、未利用可燃物である都市ゴミは、従来の火力発電所で使用されている石炭とは異なり、各種金属類が含まれている。これら金属類を含む燃焼灰は、石炭のそれとは組成が異なるため、炉内での灰挙動も石炭とは大きな違いがみられる⁽¹⁾。ここでは実機都市ゴミ焼却発電ボイラ炉内にて発生したクリンカの性状調査を通じて、燃焼灰による障害（付着・堆積、高温腐食）に関するいくつかの知見が得られたので紹介する。

2. 灰障害

石炭焚発電ボイラと違って、都市ゴミ焼却発電

ボイラでは灰障害（クリンカの付着・堆積、高温腐食、露点腐食）の原因となるアルカリ金属（ナトリウム:Na、カリウム:K）、硫黄（S）、塩素（Cl）等の化合物が多く含まれている。これら化合物に起因する灰障害の実例を基に、その発生原因物質と発生メカニズムについて検討した。

2.1 クリンカ付着トラブル（その1）

都市ゴミ焼却発電ボイラ A の過熱器管にて多量のクリンカの発生が確認されたことから、このボイラからクリンカを採取し、性状調査を実施した。

(1) クリンカの性状

① 組成

表 1 にクリンカの組成を示す。主要成分は、ガス流れ上部では CaO、Na₂O、SO₃、Cl、ガス流れ下部では、Na₂O、K₂O、SO₃ で、各々これら成分で含有率の 70%以上を占めた。都市ゴミ中にはクリンカの付着原因となる Na、K が多く存在し、燃焼の際に低融点化合物を形成する。ほかに含有量は少なかったが、亜鉛（Zn）、

*1：フェロー 博士（学術） 環境計量士（濃度関係）

*2：計測事業部 化学・環境部 福浦グループ 課長 博士（理学） 環境計量士（濃度関係、騒音・振動関係） 一般計量士

鉛 (Pb) も低融点化合物を形成することが知られている。表 2 にこれら元素の酸化物、塩化物、硫酸塩の形態と融点を示す。

② X 線回折

クリンカの X 線回折結果からカルシウム (Ca) の化合物 (CaSO₄、CaSiO₃、Ca₂Al₂SiO₇) ほか、Na、K、Pb 等の低融点化合物 (NaCl、Na₂SO₄、KCl、PbCl₂) の形成が確認された。また、これら元素による低融点の複化合物 (Na₂Ca(SO₄)₂、KNaSO₄、K₂Ca₂(SO₄)₃、K₃Na(SO₄)₂ 等) の存在も確認することができた。

(2) 塩化物の高温挙動

① 塩化物の蒸気圧曲線

Na、K、Zn、Pb の化合物のなかでも、特に塩化物は低い融点を持ち、燃焼ガス温度で揮散し、ガス温度の低下に伴って凝縮またはミスト

となって伝熱管面に付着する。そこで、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、塩化鉛 (PbCl₂)、塩化亜鉛 (ZnCl₂) の揮発挙動を把握するためにガス温度とガス中濃度の関係を調べた。

図 1 に NaCl と KCl、図 2 に ZnCl₂、図 3 に PbCl₂ のガス温度とガス中濃度の関係を示す。NaCl および KCl の融点は、それぞれ 801℃、770℃で、燃焼時は気体となって排ガス中に運ばれるが、排ガス温度が 700℃以下になると急激に凝縮することを示す。そのため、600℃以下のガス温度となる箇所ではこれらを含む灰が伝熱面に付着する可能性が高い。表 1 に示すように、ガス流れ下部 (ガス温度約 420℃) のクリンカ中の Na₂O、K₂O が、ガス流れ上部 (ガス温度約 550℃) のそれに比べて含有量が多くっており、より低いガス温度でのアルカリ化合物の析出が観察された。

表 1 過熱器管部のクリンカ組成

成分	クリンカ (ガス流れ上部： ガス温度約 550℃)	クリンカ (ガス流れ下部： ガス温度約 420℃)
SiO ₂	6.63	2.02
Al ₂ O ₃	3.08	1.85
TiO ₂	0.51	0.25
Fe ₂ O ₃	0.86	0.70
CaO	11.2	3.96
MgO	1.43	0.56
Na ₂ O	7.94	18.9
K ₂ O	5.23	12.6
SO ₃	41.8	48.5
Cl	11.5	2.07
ZnO	2.9	2.13
PbO	1.29	1.34

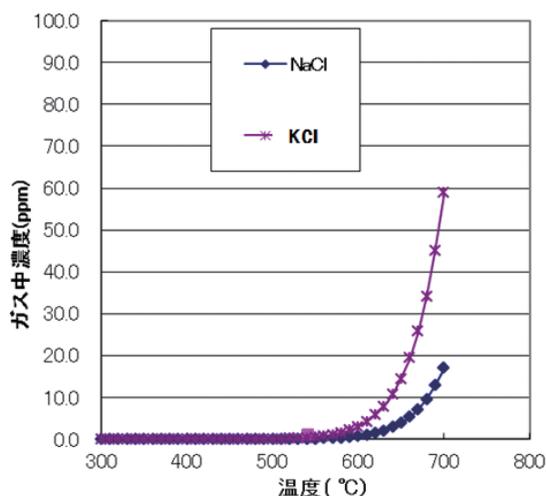


図 1 NaCl、KCl の蒸気圧曲線

表 2 アルカリ金属、鉛、亜鉛の低融点化合物

	酸化物	塩化物	硫酸塩
鉛	PbO (融点: 888℃)	PbCl ₂ (融点: 501℃)	PbSO ₄ (融点: 1170℃)
亜鉛	ZnO (融点: 1975℃)	ZnCl ₂ (融点: 290℃)	ZnSO ₄ (融点: 680℃)
ナトリウム	Na ₂ O (融点: 1132℃)	NaCl (融点: 801℃)	Na ₂ SO ₄ (融点: 884℃)
カリウム	K ₂ O (融点: 350℃で分解)	KCl (融点: 771℃)	K ₂ SO ₄ (融点: 1450℃)

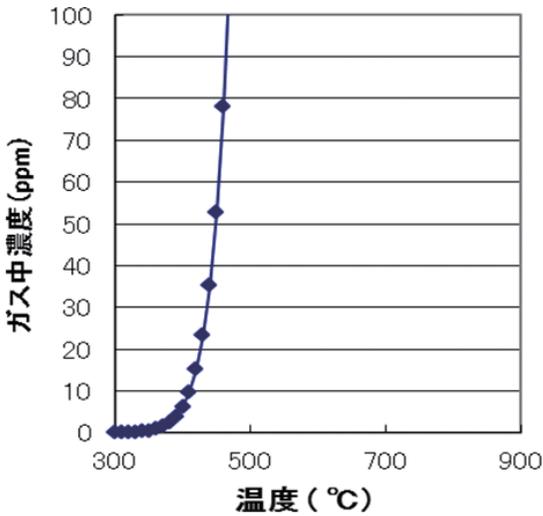


図2 PbCl₂の蒸気圧曲線

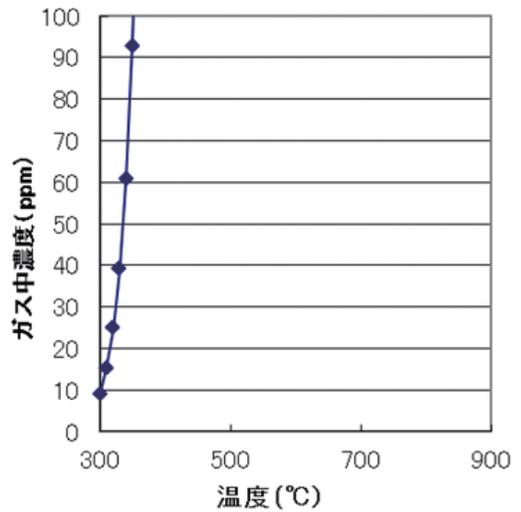


図3 ZnCl₂の蒸気圧曲線

ZnCl₂の融点は290℃であり、図3でもわかるようにガス温度400℃～550℃では大半がガス化している。そのため、過熱器管雰囲気ガス温度では、過熱器管部に付着するZnCl₂は少なく、X線回折では確認されなかったものと推測する。一方、PbCl₂の融点は501℃であり、過熱器管部で急激にガス中濃度が低下するので、過熱器管部でPbCl₂の凝集・析出・付着が生じ、X線回折で存在が同定されたものとする。

②共晶による融点降下

燃焼ガス中でNaClが存在し、ガス温度がNaClの融点以下になれば、NaClの結晶が析出する。しかし、NaCl以外の塩化物が存在した場合には、NaClはその化合物との共晶体として存在する可能性がある。この共晶体の融点はそれぞれの融点よりも低下する。図4に一例として、NaClとKClの二元状態図⁽²⁾を示す。これ以外にも、多くの共晶体が知られている。表3にその一例を示す⁽³⁾。塩化物だけでなく、アルカリ硫酸塩同士でも、同様に共晶体を形成して融点を低下させる。ボイラ内の排ガスは通常、多種の成分を含有しており、その結果、析出化合物は

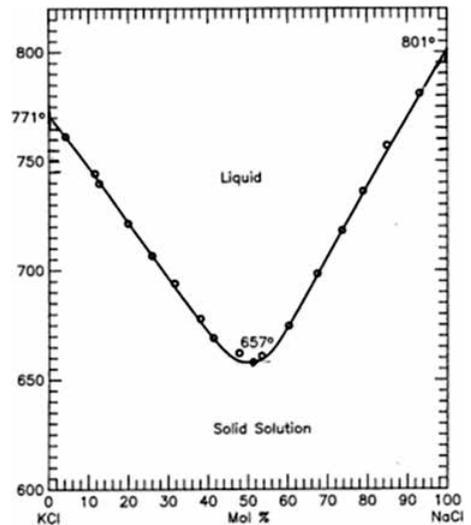


図4 NaClとKClの二元状態図

表3 共晶化合物の融点

物質	融点 (°C)
NaCl-KCl	660
NaCl-Na ₂ SO ₄	623
NaCl-K ₂ SO ₄	756
NaCl-PbCl ₂	415
NaCl-ZnCl ₂	305
KCl-Na ₂ SO ₄	720
KCl-K ₂ SO ₄	636
KCl-PbCl ₂	429
KCl-ZnCl ₂	232

共晶体になりやすい。クリンカの形成はもちろん、熔融塩腐食を検討するには共晶による融点降下を考慮する必要がある。

2.2 クリンカ付着トラブル（その2）

都市ゴミ焼却発電ボイラ B 内の蒸発管上部に写真 1 に示すような塊状に付着・堆積したクリンカが見られたことから、この塊状のクリンカの性状調査を実施した。



写真 1 採取クリンカの外観

(1) クリンカの性状

表 4 にクリンカの組成を示す。この付着灰は、CaO が 35% 以上含有し、次いで SO₃ および Cl がそれぞれ 19%、8% 含まれていた。塩類とアルカリ金属化合物を形成する Na₂O、K₂O はそれぞれ 5% 程度存在していた。

塩化物は融点の低い NaCl および KCl として、硫酸塩としては硫酸カルシウム (CaSO₄) として存在することを X 線回折結果にて確認した。

灰が付着・固化する原因は、比較的多く含有する低融点の NaCl と KCl の存在によるものと考えられる。

(2) 塊状クリンカの硬さ

クリンカの硬さ（^こ膠着度と定義（後述））は、ラトラ試験器（図 5 参照）により測定した。ラトラ試験器は金属圧粉体の耐摩耗性および安定性を測定

表 4 蒸発管上部のクリンカ組成

成分	塊状付着灰
SiO ₂	11.2
Al ₂ O ₃	6.7
TiO ₂	0.35
Fe ₂ O ₃	1.11
CaO	36.9
MgO	2.76
Na ₂ O	5.93
K ₂ O	4.99
P ₂ O ₅	1.75
SO ₃	18.8
Cl	8.38
ZnO	0.48
CuO	0.22
PbO	0.08
MnO	0.04

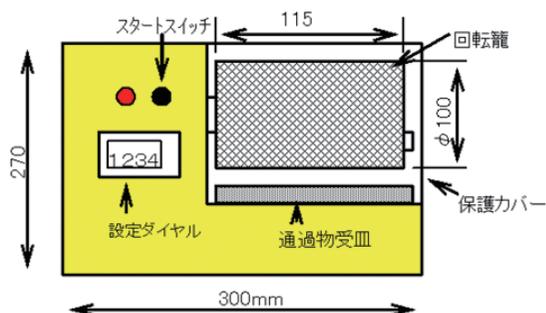


図 5 ラトラ試験器

するための装置で、直径 100mm、長さ 115mm の円筒形金網（目開き 1mm）を 80rpm で回転させる装置である。

この円筒形金網にクリンカを入れ、金網を回転させるとクリンカは金網内壁に落下衝突し、表面から徐々に崩される。

焼結灰の固さを膠着度と定義し、次式により求めた。なお、サンプルは約 0.2g に整形したものを使用した。膠着度が 1.0 に近いほど硬く焼結（熔融固化に近い）していることを示す。

膠着度 (-) = 試験後の重量 / 試験前の重量

①焼結試験（灰の焼結性）

塊状のクリンカを 212 μm 以下に粉碎したものを試料とした。灰の加熱炉は内径 80mm、長さ 600mm のアルミナ管を挿入した横型電気炉を使用した。サンプルは燃焼用ポート No.5 (12mm \times 12mm \times 80mm) に装填し、任意の温度で 1 時間加熱した。加熱後の灰の固さは上記のラトラ試験器により膠着度を測定した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

②試験結果

図 6 にクリンカの膠着度を示す。粉状の灰は約 550 $^{\circ}\text{C}$ 以上で固化が始まり、高温ほど固い溶融灰になり、800 $^{\circ}\text{C}$ では膠着度が 0.9 に近い値を示すことがわかった。膠着度が高いほど硬く溶融してクリンカを生成しやすく、塊状クリンカ自体の膠着度は 0.9（ほぼ溶融固化している状態）を示した。

灰が固化する原因は、上記クリンカと同様比較的多く含有するアルカリ化合物（塩化物、硫酸塩、アルカリ共晶化合物等）の存在による。600 $^{\circ}\text{C}$ でも膠着度 0.6 を示したことは、この温度領域で燃焼灰中に溶融する化合物が多く存在していることを示唆する。

都市ゴミ焼却発電ボイラでの灰付着の特徴は、ある一定の温度領域に集中する傾向があり、排ガス温度と付着場所は相関が強い。膠着度の結果に示すように 600 $^{\circ}\text{C}$ 近辺の排ガス温度範囲で急激に付着・堆積し、大きな塊となって発生したものと考える。

参考として、低品位炭（亜瀝青炭^{れき}）の膠着度の一例を図 7 に示す⁽⁶⁾。石炭灰は、焼却灰と組成が異なり、高融点を示す酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が多いため、融点が 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上になる。その結果、石炭灰の膠着度は 1100 $^{\circ}\text{C}$ 前後から増加する傾向にあり、明らかに焼却灰は低い温度で溶融固化しやすいことがわかる。

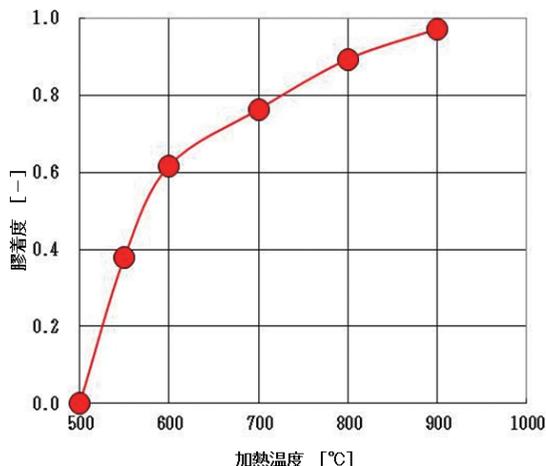


図 6 廃棄物クリンカの膠着度

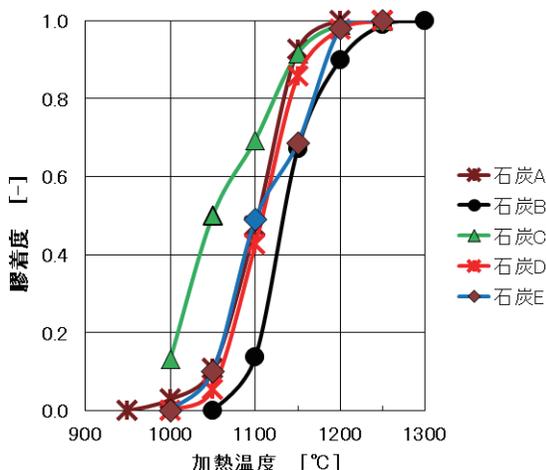
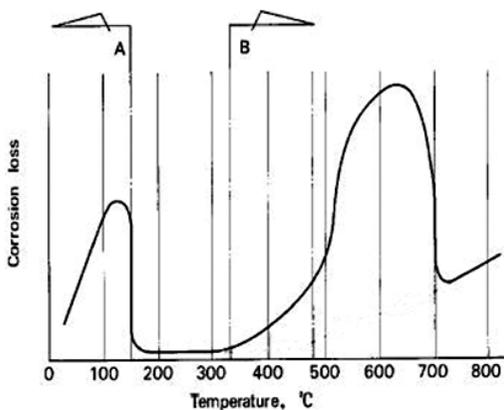


図 7 石炭灰 5 種（低品位炭）の膠着度

3. クリンカによる腐食トラブル

石炭焚発電ボイラと異なり、都市ゴミ焼却発電ボイラでは「高温腐食」という大きな難敵が控えており、発生蒸気の温度を 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上に上げると、ボイラの伝熱管に腐食が発生する問題がある。図 8 に炭素鋼における代表的な温度-腐食図⁽⁷⁾を示す。300 $^{\circ}\text{C}$ 以上での腐食は、クリンカ中に含まれる低融点化合物による溶融塩腐食と呼ばれるものである。温度依存性が高く、650 $^{\circ}\text{C}$ で腐食量がピークになる。



Relationship between the surface temperature of carbon steel pipe and corrosion rate in waste-to-energy plant. A :Wetted electrochemical corrosion, B : Corrosion in chloride and sulfide.

図8 ゴミ焼却炉における管壁温度と腐食量の関係

上記クリンカの付着トラブル（その1）のプラントでは、排ガス温度 550°C 以上になる過熱器管においてクリンカによる溶融塩腐食が発生した。

(1) 腐食原因

伝熱面に付着・堆積したクリンカは溶融固化していたことから、運転時は伝熱面のクリンカが溶融して鋼材を腐食（溶融塩腐食）させたものと推測される。

この付着・堆積物は、溶融塩腐食の原因となる Na、K を多く含む。X 線回折から低融点化合物の存在を裏付ける KNaSO_4 （融点：315°C）が確認できた。前述のようにアルカリ塩は他のアルカリ塩と共晶化合物を形成しやすく、 Na_2SO_4 との共晶化合物を形成し、排ガス温度が 550°C 以上でメタル温度が

350°C 以上となる領域で溶融塩腐食が生じたものと推測される。今回の X 線回折では同定されなかったが、 KHSO_4 （融点：210°C）、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ （融点：401°C）も形成する可能性もあり、 Na_2SO_4 との共晶により低融点化合物を形成して溶融塩腐食を発生しやすい環境にあったと考える。

なお、今回の調査では、示差熱重量分析（TG-DTA）は実施しなかったが、DTA 曲線から低融点化合物の溶融（存在）を示す吸熱ピークが確認できるので、状況に応じて実施することも必要となる。

(2) 腐食のメカニズム

都市ゴミ廃棄物は Cl、Na、K を非常に多く含み、また Zn や Pb も含まれている。これら金属の塩化物・硫酸塩と共晶物に伴う融点降下も加味すると図8で示したように 320°C 付近から溶融塩が発生し、溶融塩腐食が発生する。溶融塩による電池反応の模式図を図9に示す。

母材表面に溶融塩が付着すると、電気化学反応が起こり、表面部の金属が溶解する。電気化学反応で溶解した鉄は陽イオンとなる。そして、溶融塩中に存在する陰イオンとペアになり、最終的に析出する。電気化学的な腐食反応は、固相や気相中よりも液相（溶融塩中）で激しく起こる傾向にある。一般に溶融塩腐食は塩化鉄（ FeCl_2 ）、アルカリ硫酸鉄（ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ）の生成が原因と言われており、このことは溶融塩中に塩素イオンや硫酸イオン、アルカリ金属が多く含まれていることを意味している。

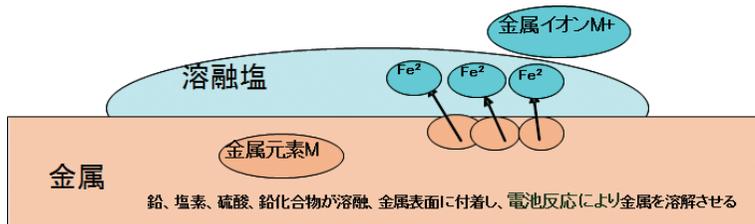


図9 溶融塩による金属腐食の原理

また塩化物濃度が高いと溶融塩自体の腐食性が増す。さらに Zn や Pb の塩化物が存在するとその融点はさらに低下するため腐食環境が広がる。これら塩化物は、鉄酸化物スケール中に浸透して、スケール層を破壊するものとする。

溶融塩腐食を含む高温腐食は生成した FeCl_2 および $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ や $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ の分解、雰囲気ガスなどが絡む複雑系で進行するため、電池反応だけで説明することはできないが、溶融塩腐食は高温腐食の一因となっている。

4. まとめ

実機都市ゴミ焼却発電ボイラの付着灰性状調査を通じて、以下のことが確認された。

- ① クリンカ発生の主原因は、廃棄物中に含まれる Na、K が、S、Cl との低融点の化合物・共晶物を形成して、伝熱面に付着・堆積し強固なクリンカを形成することによるものである。
- ② 高温腐食の主原因は、付着したクリンカが伝熱面近傍で低融点の上記化合物・共晶物が溶融し、溶融塩腐食が発生したことによるものである。

都市ゴミ焼却発電では、石炭火力発電に比べて、厳しい灰障害（灰付着、高温腐食）にさらされる環境にあり、燃料の選定、選別ができない。このことから、スートブロワーによる灰除去、プロテ

クタによる防食、高耐食合金の使用などの運用面での対応が必要となっているのが現状である。今後更なる灰障害防止技術の開発を期待したい。

参考文献

- (1) 茂田潤一、知恵賢二郎：石炭焚ボイラにおける燃焼灰の付着挙動、IIC REVIEW、Vol.55、2016/04、pp.21-29
- (2) Cook, McMurdie：Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Vol.VII, 1989
- (3) 竹田、菅田、前川、下村：廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.27、2016、pp.92-105
- (4) 毛利、茂田、鈴木、福島：微粉炭焚きボイラにおけるスラッシング予測指標の構築、火力原子力発電、Vol.56、No.1、2005、pp.26-31
- (5) 毛利、茂田、鈴木、福島：微粉炭焚きボイラにおけるスラッシング予測指標の構築、石川島播磨技報、Vol.45、No.1、2005、pp.36-41
- (6) 茂田潤一、知恵賢二郎：高温加熱顕微鏡による石炭灰の溶融温度測定技術、IIC REVIEW、Vol.49、2013/04、pp.46-55
- (7) V. K. Fäßler, H. Leib und H. Spähn：Korrosionen an Müllverbrennungskesseln, MITTEILUNGEN DER VGB, Vol.48, 1968, pp.126-139



フェロー
博士(学術)
環境計量士(濃度関係)
茂田 潤一
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学・環境部
福浦グループ 課長
博士(理学) 環境計量士(濃度関係、
騒音・振動関係) 一般計量士
知恵賢二郎
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541