

# ごみ焼却炉煙突環境におけるステンレス鋼の腐食挙動

## Corrosion Behavior of Stainless Steels in Waste Incinerator Stack

橋詰寿伸/Toshinobu Hashizume・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部

樽谷芳男/Yoshio Tarutani・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部 主任研究員

渡辺克巳/Katsumi Watanabe・鹿島製鉄所 厚板生産技術部 次長

清水重雄/Shigeo Shimizu・日立造船㈱ 技術・開発本部 技術研究所 主管研究員

加藤健治/Kenji Kato・日立造船㈱ 技術・開発本部 技術研究所

### 要 約

都市型ごみ焼却設備ではダイオキシン放出を削減するためにバグフィルタが採用され、排ガス温度が従来の電気集塵機型設備より低下する方向にある。現状の煙突材料には炭素鋼が多く用いられているが、一部設備の煙突内壁では塩素イオン含有の露点環境にさらされ、剥離性の赤錆が発生している。

本報告では、准連続式炉タイプの実機プラント煙突におけるステンレス鋼の腐食挙動を明らかにした。SUS 304, 316 Lの溶接部には粒内貫通型の応力腐食割れが観察された。二相ステンレス鋼は軽微なフェライト選択腐食が観察されたが、応力腐食割れは認められなかった。また、供試したすべてのステンレス鋼に孔食発生が認められており、焼却炉停止時の露点環境と内壁表面付着物が腐食挙動に影響を与えていると判断される。これらの結果より、准連続式炉タイプの煙突実用材にはSUS 304およびSUS 316 Lが好適であると考えられる。

### Synopsis

Bag filters are widely used to restrict the emission of the dioxin at advanced waste incinerator plants. Temperature of the exhaust gas at these plants is usually lower than that of conventional plants equipped with electrostatic precipitators. Carbon steels used for the inner wall of the stack are occasionally corroded by condensation containing chloride ions. Flakes of the red rust peel off the surface depending on the condensation. This paper shows the corrosion behavior of the stainless steels in the stack at a semi-continuous type incinerator plant. Trans-granular stress corrosion cracking was observed at the weld of both SUS 304 and SUS 316 L. Duplex stainless steels were slightly corroded at the ferritic matrix, but stress corrosion cracking was not observed. Pitting was observed on the surface of all stainless steel specimens. Both condensation during shutdown and particle deposits on the surface affect corrosion behavior. The set of results indicates that SUS 304 and SUS 316 L are practical materials for the inner wall of semi-continuous type incinerator stacks.

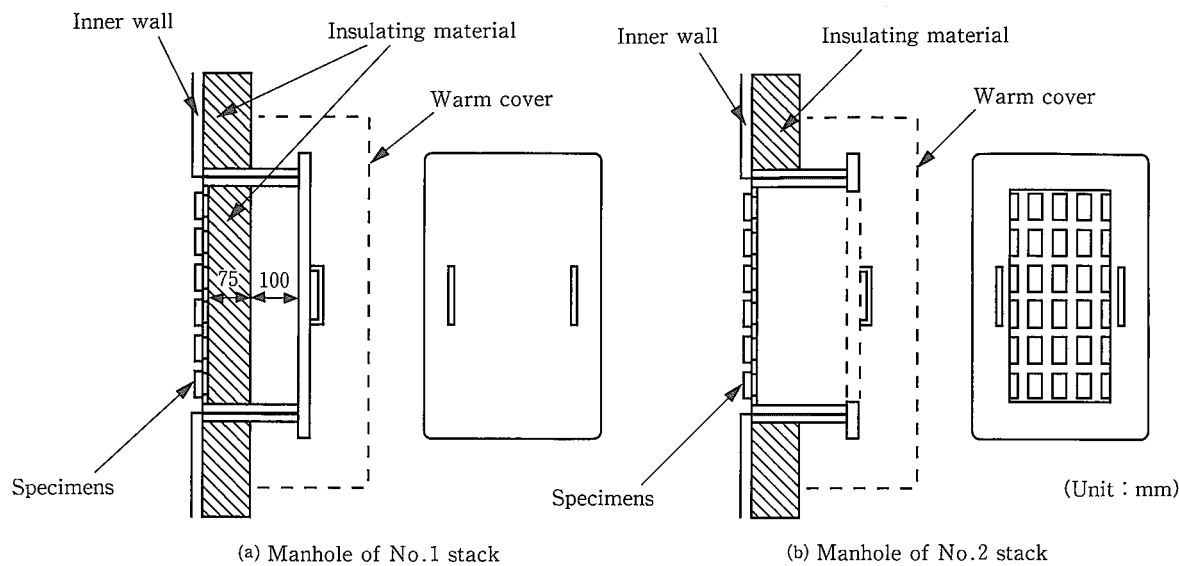
## 1. 緒 言

都市ごみ焼却炉の燃焼排ガス中には、回収ごみに含まれる塩化ビニル系廃棄物の燃焼、あるいはアルカリ金属塩化物の加水分解により生成した HCl ガス、SO<sub>x</sub>ガス等の酸性成分ガスが含まれている。排ガス中含有量にもよるが、このような酸性成分ガスは、夜間や週末停機時の温度低下に伴い煙突、煙道で凝結し酸露点腐食の原因となる場合がある<sup>1)~3)</sup>。

近年、都市ごみ焼却炉では、社会問題となっているダイオキシン放出を削減するために、これまでの電気集塵機に

替わってバグフィルタが採用されるようになってきており、排ガス温度が低下する方向にある。中規模以下の都市ごみ焼却炉に多い准連続式炉や機械式バッチ炉では排ガス温度が更に低下するため、煙突、煙道内面での凝結が起きやすい状況となっている。現状の煙突材料には炭素鋼、耐硫酸露点腐食鋼が多く用いられているが、一部設備で赤錆腐食問題がある。

本報告では、中小規模の准連続式や機械式バッチ式のごみ焼却炉煙突用として経済的な耐食材料を選定することを目的として行った、実機プラント煙突での環境調査結果と1.5年間にわたる曝露試験結果を報告する。



第 1 図 試験用マンホール  
Fig.1 Experimental manhole

第 1 表 O 市クリーンセンター運転条件  
Table 1 Operating conditions

Scale	60 Ton/16 h
Type	Semi-continuous
Gas cooling method	Water spray
Operation schedule	Mon./Fri. 6：00～22：00 Sat. 6：00～14：00 Sun. Out of operation (Dying fire)

2. 試験方法

2-1 実機煙突部での環境調査

(1)調査プラント  
O 市ごみ焼却施設煙突にて環境調査を実施した。同焼却施設は中規模タイプでバグフィルタが採用されている。運転条件を第 1 表に示す。通常 1 日 16 時間運転を行い、夜間は埋火操業を行っている。また、土曜日は半日運転、日曜日は運転を行わないが、この間も埋火操業を行っている。  
(2)排ガス分析および排ガス、内壁温度

平日および休日をはさんだ期間中の煙突部で排ガス分析を行った。ガス中 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、HCl 成分濃度については連続測定を行い、水分、SO<sub>3</sub> 濃度については手分析を行った。手分析は平日埋火の立ち上げ直前、休日埋火直後および休日埋火後の立ち上げ直前とその中間時の計 5 回行った。また、煙突内壁温度は煙突第 2 支持点 (38 m 高) の点検用マンホール部において、第 1 図に示す実験用マンホールに改造して行った。実験用マンホールは点検用マンホールとはほぼ同一構造であるが、外部の保温条件を 1 号炉用煙突の治具では通常煙突内筒と同じとし、2 号炉用煙突の治具では凝結を促進するために保温材を取り去った。

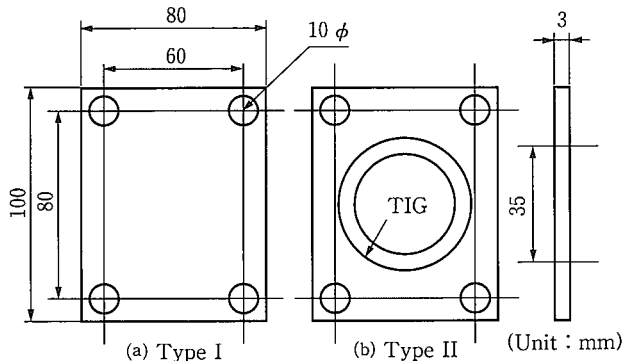
(3)ドレイン水、堆積物  
煙突下部に溜まったドレイン水やダストを含む堆積物について化学分析や X 線回折を行った。また、ドレイン水については、電気化学測定も実施した。

2-2 曝露試験

(1)供試鋼  
第 2 表に示す計 12 鋼種を用いた。試験片寸法は 3 mm 厚×80 mm 幅×100 mm 長であり、腐食速度算出用の標

第 2 表 供試材の化学組成  
Table 2 Chemical composition of specimens

Specimens	Composition [mass %]	Specimens	Composition [mass %]
SS 400	C-steel	NAR-315 SN	18 Cr-9 Ni-2 Si-1.5 Cu-0.8 Mo-N
NAR-CR 11	0.02 C-11 Cr	NAR-DP 1	18.5 Cr-5 Ni-3 Mo
NAR-405	13 Cr-0.15 Al	NAR-DP 8	22 Cr-5.5 Ni-3 Mo
NAR-436 S	LowC, N-18 Cr-1 Mo-Ti	NAR-DP 3	25 Cr-7 Ni-3 Mo-0.14 N
SUS 304	18 Cr-8 Ni	HR 254	20 Cr-18 Ni-6 Mo-0.15 N
SUS 316 L	17 Cr-12 Ni-2 Mo	HC-22	22 Cr-13 Mo-3 W-Ni bal.



第2図 曝露試験片形状

Fig.2 Appearance of specimen

準型と TIG 溶接を施した溶接拘束型の2種を煙突内筒の実験用マンホール(第1図参照, 1, 2号炉の2地点)に取り付けて試験を行った。試験片形状を第2図に示す。

### (2) 曝露条件

上記2.1項で環境調査を行ったごみ焼却施設煙突内において曝露試験を行った。曝露期間は平成7年3月19日～平成7年9月2日(総試験時間: 3984 h)と平成7年9月2日～平成8年9月21日(総試験時間: 9021 h)の2期間にわたり実施した。

### (3) 評価法

評価は腐食減量から換算した腐食速度ならびに溶接部の応力腐食割れ有無により行った。

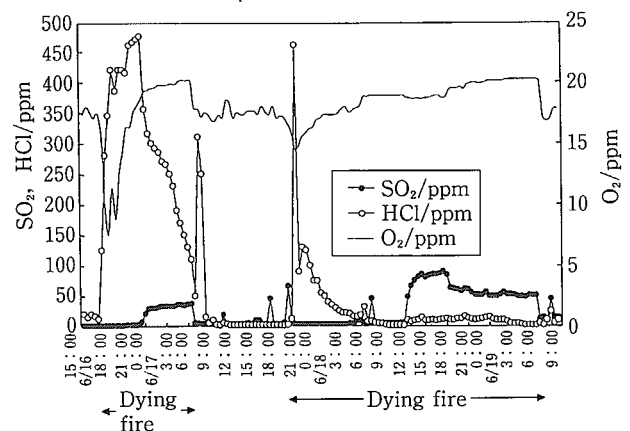
## 3. 試験結果

### 3-1 煙突部の排ガス性状, 温度, ドレイン水

煙突部での各ガス成分の濃度を連続測定した結果を第3図に、手分析結果を第3表に示す。埋火作業初期時に  $O_2$  濃度の減少が認められ、埋火ごみの燃焼が生じていると考えられる。この燃焼と対応して、HCl 濃度が上昇しているが、逆に  $SO_2$  濃度は埋火作業後半に増加している減少がみられた。また、硫酸露点に大きく関与する  $SO_3$  濃度は6月18日 18:00(休日埋火後半時)に約 2 ppm 検出された。

また、排ガスおよび煙突内壁温度測定結果を第4図に示す。焼却炉運転時の排ガス温度は 130～150℃であり、内壁温度もほぼ同様であった。ただし、埋火開始と同時に内壁温度が低下しており、平日埋火作業時には保温材を取り外した2号炉煙突内壁において顕著に温度が低下していた。また、休日埋火運転では1, 2号炉内壁とも 50℃程度まで低下していた。

煙突下部より採取したドレイン水の化学分析結果および堆積物の X 線回折パターンを第4表、第5図に示す。ドレイン水は Cl<sup>-</sup> を 5～6 wt % 程度含有する酸性溶液 (pH 3.7～3.9) であった。 $SO_4^{2-}$  濃度は 0.3 wt % 以下と低く、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> といったアルカリ(土類)金属が多く検



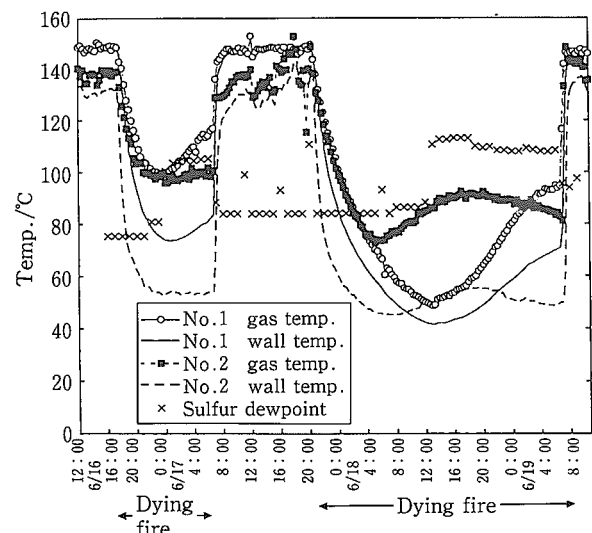
第3図 排ガス連続測定結果

Fig.3 Results of the continuous measurement of the exhaust gas composition

第3表 排ガス手分析結果

Table 3 Results of gas analysis

Date	Time	H <sub>2</sub> O [vol %]	SO <sub>3</sub> [ppm]	Volume of gas [Nm <sup>3</sup> /h]	
				wet	dry
6/17	4:00	4.0	<1	6 200	6 000
	5:00	4.2	<1	6 200	5 900
6/18	6:00	7.4	<1	6 500	6 000
	18:00	5.1	2.1	6 700	6 400
6/19	6:00	3.9	<1	5 900	5 700



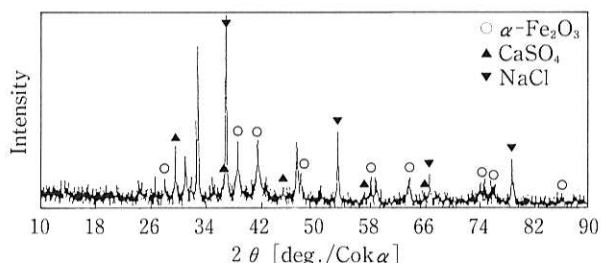
第4図 排ガスおよび煙突内壁の温度の経時変化

Fig.4 Temperature transition in the stack

第4表 ドレイン水化学組成 [g/l]

Table 4 Chemical composition of drain solutions [g/l]

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
0.79	0.68	1.67	0.09	0.09	0.54	5.33	0.17	3.7
1.23	1.22	1.29	0.14	0.002	0.74	6.05	0.28	3.9



第5図 煙突内堆積物のX線回折パターン

Fig.5 X-ray diffraction pattern of dust in stack

出された。X線回折の結果、 $\text{CaSO}_4$ や $\text{NaCl}$ の回折パターンが検出された。

### 3-2 曝露試験結果

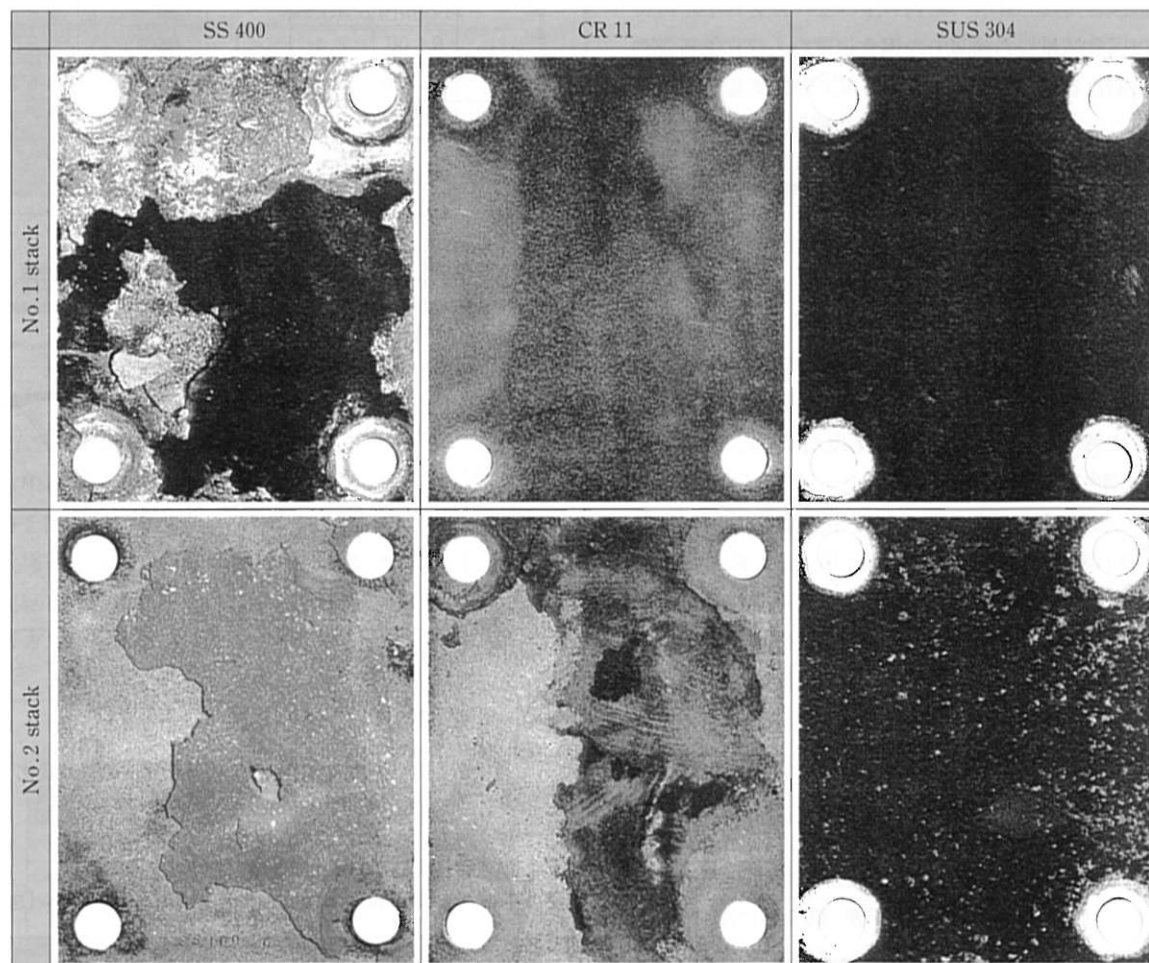
約半年の曝露経過後の試験片外観を第6図に示す。炭素鋼のSS 400は表層に剥離性のさび層に覆われ、激しい腐食を引き起こしていた。また、11~13% Crを含有するステンレス鋼(CR 11, 405)はSS 400より軽微であるものの、全面赤褐色のさび層に覆われており、2号炉取付試験片には剥離も観察された。一方、18%以上のCrを含有するステンレス鋼およびNi基合金(HC-22)にはさび生成が認めら

れず、全面黒色のダストに覆われていた。また、保温材を取り外した2号炉取付材の表面付着ダストは部分的に凝集しており、試験片表面への排ガス凝結量が多いことが確認された。

各鋼種の腐食速度算出結果を第7図にまとめた。鋼中Cr, Mo含有量増加に従って腐食速度の減少が認められ、18% Cr-1% Moを含有する436 S以上の鋼種で<0.05 mm/年となった。1号炉取付材に対し、2号炉取付材の方が腐食速度が大きく、11~13% Cr含有鋼でその差が顕著となっていた。また、第8図に示す通り、激しい全面腐食を起こしているSS 400を除く全ての鋼種で孔食が発生しており、11~13% Cr含有鋼でその深さが大きい傾向があった。

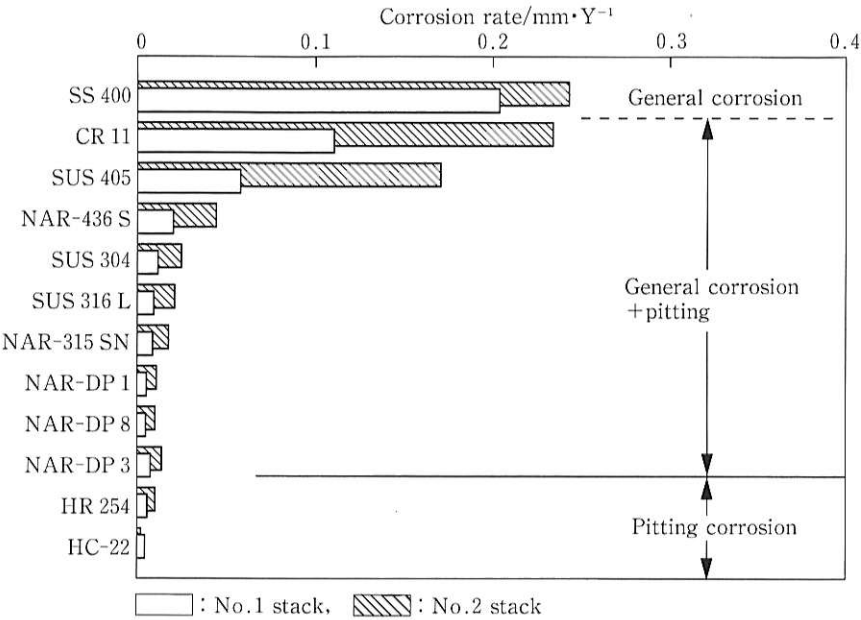
第5表より、腐食生成物の抽出液は約pH 2と酸性を示した。また、腐食生成物中に約0.7%のCl<sup>-</sup>が検出され、 $\text{SO}_4^{2-}$ は微量しか検出されなかった。

TIG溶接材については、曝露半年経過後のSUS 304, 315 SNの溶接熱影響部近傍において粒内貫通型の応力腐食割れが観察された。更に、1年経過後にはSUS 316 Lにも割れが発生していた。二相ステンレス鋼はフェライト相の軽微な選択腐食が観察されたが、割れは認められなかった。

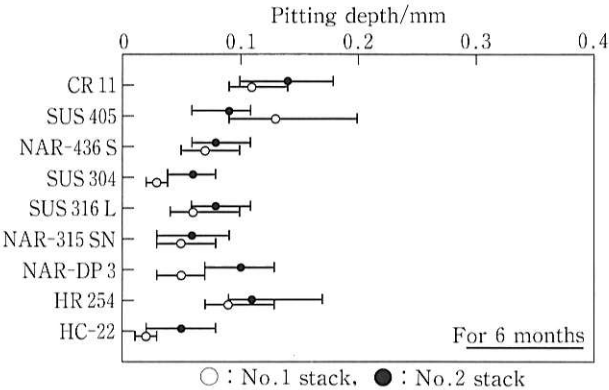


第6図 半年曝露試験後の試験片外観

Fig.6 Surface appearance of specimens after exposure test for 6 months



第 7 図 曝露試験後における各鋼種の腐食速度  
Fig.7 Corrosion rate of specimens after the exposure test

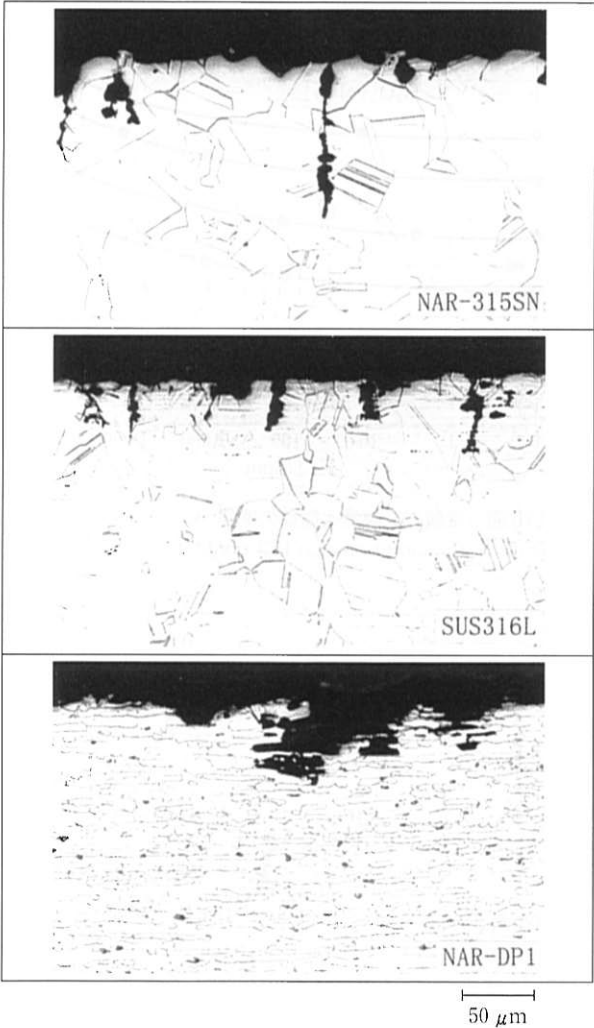


第 8 図 曝露試験後における各鋼種の孔食深さ  
Fig.8 Corrosion depth of specimens after the exposure test

第 5 表 腐食生成物の化学分析結果  
Table 5 Chemical composition of corrosion products

No.1 stack			No.2 stack		
Cl <sup>-</sup> (wt %)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (wt %)	pH	Cl <sup>-</sup> (wt %)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (wt %)	pH
0.71	<0.01	2.3	0.68	<0.01	2.4
0.97	<0.01	2.4	0.96	<0.01	2.2

Extraction constant was 1 g/H<sub>2</sub>O 10 ml at 80°C



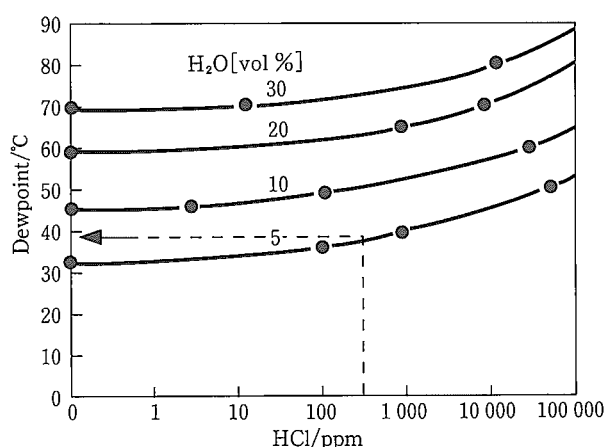
第 9 図 溶接熱影響部近傍の断面マイクロ組織  
Fig.9 Microstructure of the heat affected zone after exposure test for 1 year

断面のマイクロ写真を第9図に示す。

## 4. 腐食環境の推定

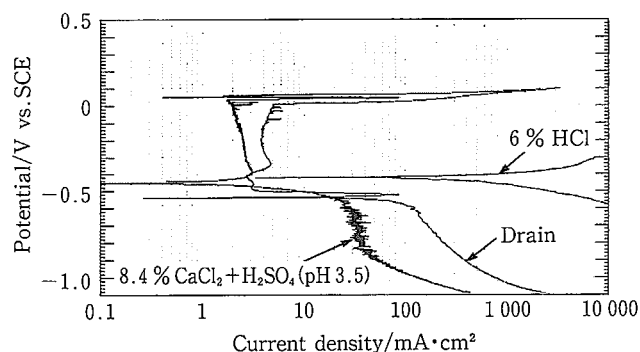
第3図より排ガス中 HCl 濃度は埋火操業初期に上昇し、約 480 ppm となる。これは、埋火運転時にはバグフィルタのろ布を保護するため、排ガスをバイパスさせることに起因する。この場合の塩酸露点は第10図<sup>2)</sup>より 40°C 程度となるが、第4図の煙突内壁温度(最低温度: 50°C)をみると露点に達していない。そこで、硫酸露点による補正を考えたこととした。第3表に示したように SO<sub>3</sub>濃度は埋火操業後半(2.1 ppm)以外は検出限界以下であった。SO<sub>2</sub>濃度の連続測定結果(第3図)より、SO<sub>3</sub>の検出され時間帯では SO<sub>2</sub>濃度が高い。したがって、高 SO<sub>2</sub>発生時は排ガス中にある割合で SO<sub>3</sub>が存在することが予想される。排ガス中の水分と SO<sub>3</sub>が既知の場合、露点温度 T<sub>DP</sub>(K)は次式より算出できる<sup>4)</sup>。

$$1000/T_{DP} = 1.7842 + 0.0269 \log P_{H_2O} - 0.1029 \log P_{SO_3} + 0.0329 \log P_{H_2O} \log P_{SO_2} \quad P: \text{圧力 [atm]}$$



第10図 塩酸ガス濃度と露点の関係

Fig.10 Relation between HCl content and dewpoint



第11図 ドレイン水、CaCl<sub>2</sub>水溶液、塩酸中における SUS 304 の分極曲線

Fig.11 Polarization curves of SUS304 in drain solution, 8.4% CaCl<sub>2</sub>, and 6% HCl

今回の測定結果より、ガス中水分量を 5 %, SO<sub>3</sub>濃度は SO<sub>2</sub>濃度の約 2 %程度存在すると仮定した場合の露点温度計算結果を第4図に併せて示した。この結果、炉の立下げ後の埋火操業直後に煙突内壁温度は露点温度を下回っており、休日埋火運転時には排ガス温度も露点温度を下回っている。すなわち、埋火運転時には硫酸露点により煙突内壁での結露および排ガス中からのミスト状硫酸溶液の発生する可能性が高いことを示している。

しかしながら、計算結果から予想される硫酸露点と第4表に示した多量の Cl<sup>-</sup>を含む酸性水溶液のドレイン水化学組成と一致しない。したがって、次のような現象が煙突内壁で生じていると考えた。

- (1)埋火運転時の排ガスおよび煙突内壁温度の低下に伴い、SO<sub>3</sub>ガスによる凝結露点が発生する。
- (2)排ガス中には多量の HCl ガスが存在するため、硫酸ではなく塩酸が凝結する。

ただし、曝露試験片の腐食形態をみると単なる塩酸環境に曝されていたとは考え難く、ドレイン水化学組成に示されるような Cl<sup>-</sup>含有酸性水溶液による腐食の影響を強く受けていると判断される。第11図にドレイン水と同 Cl<sup>-</sup>濃度の 6 %塩酸、8.4 % CaCl<sub>2</sub>水溶液(pH 3.5 硫酸調整)中における SUS 304 の分極曲線を示す。ドレイン水中での分極曲線は、アノード側で CaCl<sub>2</sub>水溶液中とほぼ同じ傾向を示したが、-600 mV vs. SCE 以下のカソード領域で大きな電流が認めらる。カソード電流の増大は未燃炭素等の酸化還元反応促進によると考えられ、ドレイン水は酸化力の強い水溶液であると判断できる。

これらを総じて考えると、埋火運転時の煙突内壁には、露点上昇により排ガス中の HCl ガスの凝結が起これ、曝露試験片表面に付着したダストなどと反応して Cl<sup>-</sup>含有酸性水溶液が生成する。この水溶液は酸化力が強い。うえ、炉の立ち上げ時の乾固過程で濃縮するため、全ての供試材に腐食が発生したと推定される。

## 5. 結 言

都市型ごみ焼却設備煙突用適正材料を選定するため、腐食環境が最も厳しいと予想される准連続式炉タイプの実プラント煙突において環境調査と各種ステンレス鋼の曝露試験を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1)焼却炉運転休止中の埋火操業時において、排ガスおよび煙突内壁温度が低下し、硫酸ガスによる結露が発生する。ただし、腐食は硫酸でなく、高濃度の酸性塩化物環境で進行すると考えられる。
- (2)フェライト系ステンレス鋼では 436 S 以上、オーステナイト系ステンレスでは SUS 304 以上で必要十分な耐食挙動が得られる。しかし、実用材として溶

接施工性を考慮すると、SUS 304、316 L 等のオーステナイト系ステンレス鋼の適用が望ましい。また、腐食環境は非常に厳しく、Ni 基合金の HC-22 でも完全に腐食を抑制できなかった。

- (3) SUS 304, SUS 316 L, 315 SN で粒内貫通型応力腐食割れが観察された。現状のプラントでは、内筒に加わる荷重のほとんどが自重による鉛直下向きの圧縮応力であると考えられるため、ほとんど問題がないと判断される。ただし、設計の段階から極端な引張応力がかからないように留意する必要がある。
- (4) 二相ステンレス鋼については、オーステナイト系で対応できないより厳しい環境における代替材になる

可能性がある。また、6 % Mo を含有するスーパーステンレス鋼や Ni 基合金 (HC-22) は良好な耐食性を有するが、コスト的に実プラント適用は困難と判断される。



橋詰寿伸/Toshinobu Hashizume

総合技術研究所  
ステンレス・チタン研究部

(問合せ先：06(489)5754)

#### 参考文献

- 1) K. Fäslar, et al. : V. G. B., **48**(1968), Heft 2, 126  
2) 藤田浩：燃料と燃焼, **42**(1975), 508

- 3) 山本昇三ら：日立造船技報, **37**(1976), 201  
4) Robert R. Pierce : Chemical Engineering, Apl. (1977)