

2022A1397

BL37XU

廃棄物焼却施設におけるボイラ過熱器管付着灰中重金属類の XAFS 解析 XAFS Analysis of Heavy Metals in Deposit on Superheater Tubes for Municipal Solid Waste Incineration Boilers

戸田 朝子^a, 田中 しのぶ^b, 塩田 憲司^c, 高岡 昌輝^c, 藤森 崇^d, 川崎 翔太^a
Asako Toda^a, Shinobu Tanaka^b, Kenji Shiota^c, Masaki Takaoka^c, Takashi Fujimori^d, Shota Kawasaki^a

^aJFE エンジニアリング(株), ^b京都大学(現クボタ), ^c京都大学, ^d龍谷大学
^aJFE Engineering Corporation, ^bKyoto University (Current: KUBOTA Corp.), ^cKyoto University,
^dRyukoku University

廃棄物焼却施設のボイラ過熱器管に付着する灰には重金属類 (Zn、Pb、Cu) が含まれており、ボイラ過熱器管の高温腐食を誘引する。本研究ではその反応機構を明らかにするため、放射光 X 線マイクロ・ナノビームを用いた元素マッピングおよび XAFS 測定を実施し、反応界面における重金属類の挙動を直接観察した。その結果、Zn と Cu は腐食反応界面よりも試験片側に濃縮し、Pb は反応界面よりも灰層側に濃縮していることが明らかとなった。化学形態としては、Zn はスピネル型の複合酸化物 (ZnCr_2O_4 、 ZnFe_2O_4) を、Pb は低融点の熔融塩 (ZnCl_2 - KCl - PbCl_2) を形成していた。これらの結果は、重金属種ごとに異なる腐食促進機構を示唆しており、ボイラ過熱器管の腐食メカニズム解明に向けた重要な基盤データとなる。

キーワード： 一般廃棄物焼却、付着灰、重金属、高温腐食、XAFS

背景と研究目的：

廃棄物焼却施設は発電効率向上に向けたボイラ蒸気の高圧化が求められている。ボイラ蒸気の高圧化はボイラ過熱器管の腐食減肉リスクを高めるため、腐食抑制手法を検討する際には反応機構の明確化が重要である。

腐食減肉には、環境中の多様なガス成分やボイラ過熱器管表面に付着した灰(以下、付着灰)が複雑に作用する。特に付着灰に含まれる重金属類はボイラ過熱器管の腐食を誘引する。その反応機構としては①灰の融点を下げ熔融塩腐食を促進する、②重金属類が金属表面に形成される Cr_2O_3 や Fe_3O_4 などの保護被膜を破壊する、③Deacon 反応の触媒となり腐食性ガスを生成する、などが挙げられる[1]ものの詳細は明確ではない。

本研究では、灰中の主要な重金属類である Zn、Pb、Cu に着目した。これら重金属類は一般的に廃棄物焼却施設に持ち込まれる廃棄物の種類によって付着灰中の含有量が大きく変動し、化合物形態によって腐食への寄与が異なると推定される。しかし、過熱器管表面の付着灰層内は温度域が幅広く、灰によってガスの拡散が妨げられるため、反応機構を推定するには、反応界面そのものを観察・分析する必要がある。

本研究は、Zn、Pb、Cu が腐食に作用する機構の解明を目的とし、過熱器管表面の腐食反応界面における重金属類の詳細な分布と化合物形態の特定を目指した。具体的には、大型放射光施設 SPRING-8 のビームライン BL37XU にてマイクロ・ナノビームを用いて、蛍光 X 線分析による反応界面の元素マッピングおよび XAFS 測定を実施し、熱化学平衡計算を行った。これらの測定・解析により、Zn、Pb、Cu が腐食反応界面において腐食を誘引する機構を考察した。

実験：

1) サンプル作成

評価サンプル作成のため、ストーカ式廃棄物焼却施設より採取した付着灰(表 1)を用いて金属材料の塩塗布高温腐食試験方法(JIS Z 2292)に準拠したラボスケールの腐食試験を行っ

た。試験片材質は SUS310S、炉内雰囲気温度は 500 °C とし、模擬排ガス(表 2)を通気させながら 90 時間加熱試験を行った。試験後にサンプル断面を観察するため、樹脂埋め・切断加工を行い、評価サンプルとした(図 1)。

表 1 付着灰の化学組成(wt%)

Ca	Na	K	Cl	S	Pb	Zn	Cu
7.8	7.5	8.1	3.0	16.2	0.9	1.6	0.06

表 2 模擬排ガス組成

HCl	1,000 dry-ppm	O ₂	5 dry-%
SO ₂	50 dry-ppm	CO ₂	12 dry-%
NO	90 dry-ppm	水分	20 %
CO	20 dry-ppm	N ₂	Balance

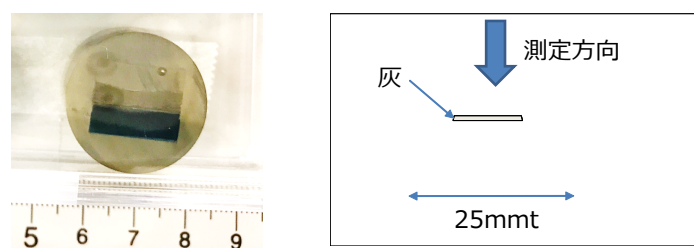


図 1 測定サンプルの外観(左)と観察面概略(右)

2) 元素マッピング

BL37XU にて X 線マイクロ・ナノビームを用いて、評価サンプル断面における試験片と灰層の境界近傍の元素マッピングを実施した。元素マッピングは 200 μm $\times$ 200 μm にて 1 視野(視野 1)に対して行い、さらにマッピングを行った反応界面において重金属類が多く分布している箇所 20 μm $\times$ 20 μm にて 2 視野(視野 2, 3)に対して実施した。測定対象元素は付着灰由来の重金属である Zn、Pb、Cu、および試験片由来の重金属である Cr とした。

3) XAFS

BL37XU にて評価サンプル断面の XAFS 測定を実施した。元素マッピングの結果より、十分な強度を得られる点を選出し、Zn K 端、Pb L 端、Cr K 端の測定を実施した。なお Cu は濃度が低く測定・解析対象としなかった。測定はビームサイズ 100 nm $\times$ 100 nm の硬 X 線を厚み < 8 mm 程度の評価サンプル断面に直接照射して実施し、蛍光収量法にて XAFS スペクトルを得た。測定したスペクトルについて XANES 領域における線形フィッティングにより化合物の種類とその存在割合を推定した。

表 3 標準試料一覧

対象元素	標準試料
Zn	ZnO, ZnCl ₂ , ZnS, ZnSO ₄ , 2ZnCO ₃ -3ZnOH ₂ , ZnCl ₂ -KCl-PbCl ₂ (51-43-6wt%) Zn ₂ CrO ₄ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnCr ₂ O ₄
Pb	Pb-foil, PbO, PbCl ₂ , PbS, PbSO ₄ , PbCO ₃ , ZnCl ₂ -KCl-PbCl ₂ (51-43-6wt%) PbSiO ₃ , PbCrO ₄
Cr	Cr, CrO ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrCl ₂ , CrCl ₃ , Cr ₂ -SO ₄ -xH ₂ O, SUS304, Hastelloy276 CaCrO ₄ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , FeCr ₂ O ₄ , CuCr ₂ O ₄ , ZnCr ₂ O ₄ , Zn ₂ CrO ₄ (OH) ₂

表 3 に記載した標準試料は主に高純度の試薬を BN で希釈し 10 mm のディスク状に成型して透過法にて測定した。付着灰には重金属類を含む低融点の熔融塩が存在し、熔融塩腐

食に影響する[2]ため、モデル溶融塩を作成し標準試料に加えた。文献[1]を参考に ZnCl_2 、 KCl 、 PbCl_2 をそれぞれ 51、43、6 wt% 混合し、マッフル炉にて溶融・空冷・粉碎することでモデル溶融塩を調製した。データ解析はフリー解析ソフト Athena[3]を用いた。

4) 熱力学平衡計算

試料固相中の反応挙動の把握のために、熱力学平衡計算ソフトウェア Factsage 8.1[4] を用いた熱力学平衡計算を行った。初期値には 1) に記載した付着灰と模擬排ガスの組成を設定した。また、実機でのガス量は灰量に対して十分多いため、灰量:ガス量=1:1000 とした。計算は過熱器管を配置する 400~700 °C の領域に対して 50 °C 刻みの計 7 点に対して実施した。

結果および考察：

1) 元素マッピング

測定した 3 視野 (視野 1~3) の位置関係を図 2 に示す。腐食試験後の冷却工程において、灰層と試験片との熱膨張係数の差により熱応力が発生し、付着灰が一部剥離した。視野 1 は図 2 左の光学顕微鏡像に示す通り、試験片と灰層の境界、すなわち反応界面において測定を実施した。図 2 右の Cr 元素マッピング像上に示すように、視野 2 は剥離した付着灰の試験片と接していた面、視野 3 は試験片表面の保護被膜近傍である。

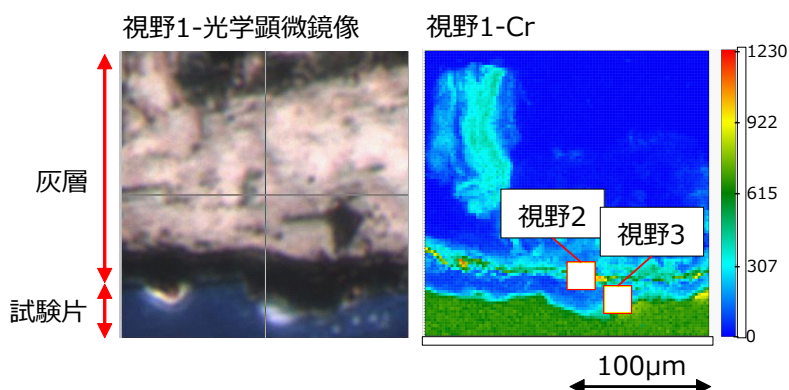


図 2 元素マッピング箇所の概要

元素マッピング結果を図 3 に示す。各元素マッピング画像に付したカラースケールバーは、各ピクセルにおける蛍光 X 線強度(cps)を表す。試料中の重金属濃度が重金属種および測定視野によって大きく異なるため、各マッピング画像の濃淡分布を明瞭に可視化する目的で、カラースケールの強度範囲を画像ごとに最適化した。

Zn と Pb は、視野 1 下部に位置する剥離した付着灰の試験片側、および視野 1 の左側に位置する粗大粒子に濃縮していた。視野 2 上部に位置する濃縮層からも Zn と Pb の反応界面への濃縮を確認でき、腐食への寄与が示唆された。一方で視野 3 において Zn は反応界面より試験片側に濃縮していた一方、Pb は反応界面の灰側に濃縮していた。

Cu は、視野 1 および視野 2 より、剥離した付着灰の試験片側にはあまり分布していなかったが、Zn、Pb 同様に視野 1 の左側に位置する粗大粒子に濃縮していた。一方で、視野 1 および視野 3 においては Zn 同様に反応界面の試験片側に濃縮していた。

これらの結果から、Zn、Pb、Cu が反応界面に濃縮するという類似の分布を示しながらも、細部では異なる分布であるため、腐食を誘引する機構が部分的に異なることが示唆された。

Cr は、視野 1 および 3 より試験片においては一定の濃度で存在しているものの、反応界面では濃度が低く、灰層にはほとんど存在していなかった。Cr は試験片由来の金属であり、高温酸化雰囲気においては金属の表面に安定な Cr_2O_3 の保護被膜が形成されるが、 Cl_2 、 HCl などの酸性ガスや溶融塩によって保護被膜が破壊されることが知られている[1]。反応界面において Cr 濃縮層が確認できず、むしろ灰層に拡散していることから、保護被膜 Cr_2O_3 が破壊された可能性を示した。

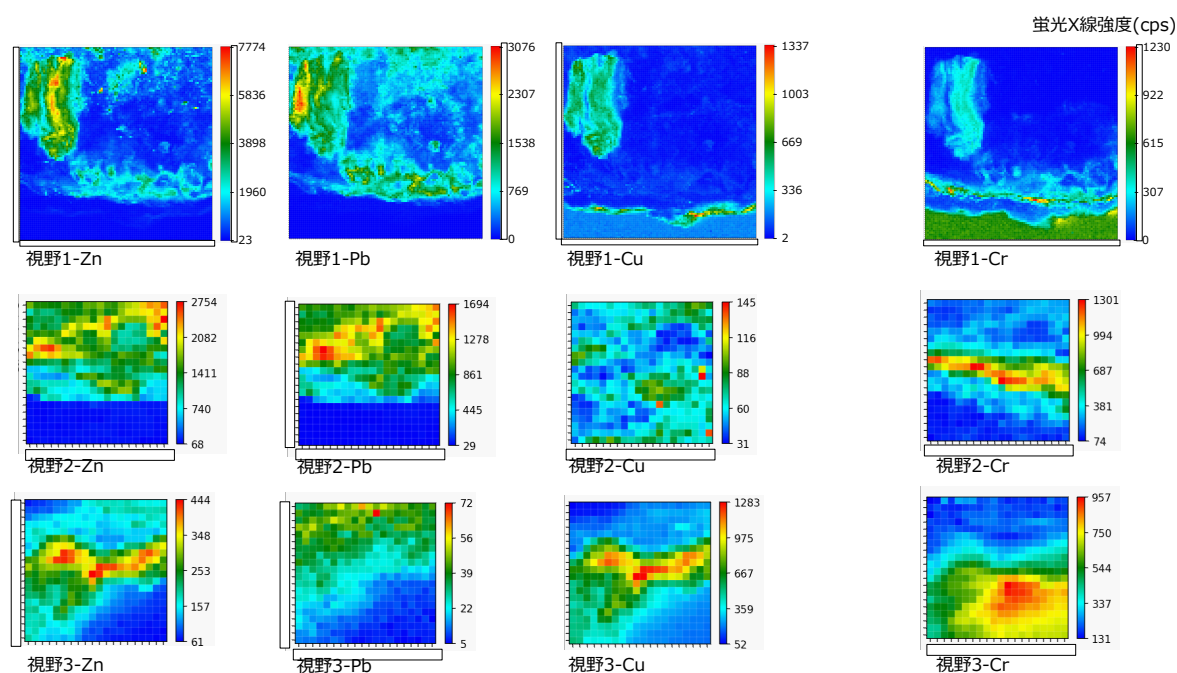


図3 元素マッピング結果

2) XAFS

1) 元素マッピングによって、複数の元素に対して十分な強度がある点を選出し、XAFS 測定を実施した。測定点は視野2左側(図4)に位置しており、反応界面の点である。

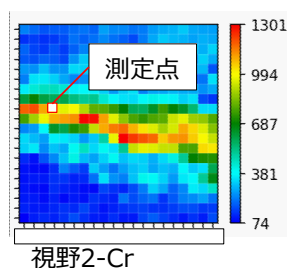
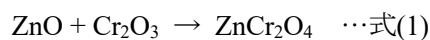


図4 XAFS 測定点の概要

測定した XAFS スペクトル(図5)および線形フィッティング結果(図6)を示す。

Zn は9割がスピネル型の複合酸化物 ZnM_2O_4 (M: Cr, Fe) であった。一方、Pb は複合酸化物を形成しておらず、6割が熔融塩 (ZnCl_2 - KCl - PbCl_2)、3割が酸化物 PbO 、1割が硫酸塩 PbSO_4 であった。また Cr は5割がスピネル型の複合酸化物 MCr_2O_4 (M: Zn, Cu, Fe) であり、保護被膜を構成する化合物である Cr_2O_3 の割合は2割程度だった。

Zn は図3の視野3において反応界面より試験片側に濃縮していたことから、式(1)のように保護被膜の破壊に寄与し、スピネル型複合酸化物を形成し、腐食試験後の冷却過程において熱応力により剥離して、結果として視野2の測定点にて検出されたと推察される。



この解釈は Cr がスピネル型複合酸化物の形態を含んでいる点からも支持される。一方、視野3の元素マッピングにおいては、Zn と同様に Cu も反応界面より試験片側への濃縮を示した。Cu の XAFS 測定は実施していないが、この分布の類似性から、Cu も Zn と同様に保護被膜の破壊に寄与している可能性が示唆される。

Pb は主成分として低融点の熔融塩が同定されたことから、灰の融点を低下させ熔融塩腐食を促進すると推察される。また、Pb は結晶化学的にスピネル型の複合酸化物を形成しない元素である。図 3 の視野 3 における元素マッピングにおいて、Pb は反応界面より灰側に濃縮しており、Zn および Cu と異なる分布を示した。この分布の違いは、Pb がスピネル型複合酸化物を形成しないという性質と一致する。

文献[1]によれば、重金属類による融点降下および熔融塩腐食促進作用は Zn、Pb、Cu すべてに対して指摘されている。また測定点において Zn の主要な化合物形態はスピネル型複合酸化物であったものの、図 3 の視野 2 では Zn と Cr の分布は一致しておらず、むしろ Pb と一致している。したがって Zn はスピネル型複合酸化物以外の形態も存在していると考えられる。これらの知見を総合すると、追加の XAFS 測定により Zn、Cu についても熔融塩の形態が検出される可能性が高いと考えられる。

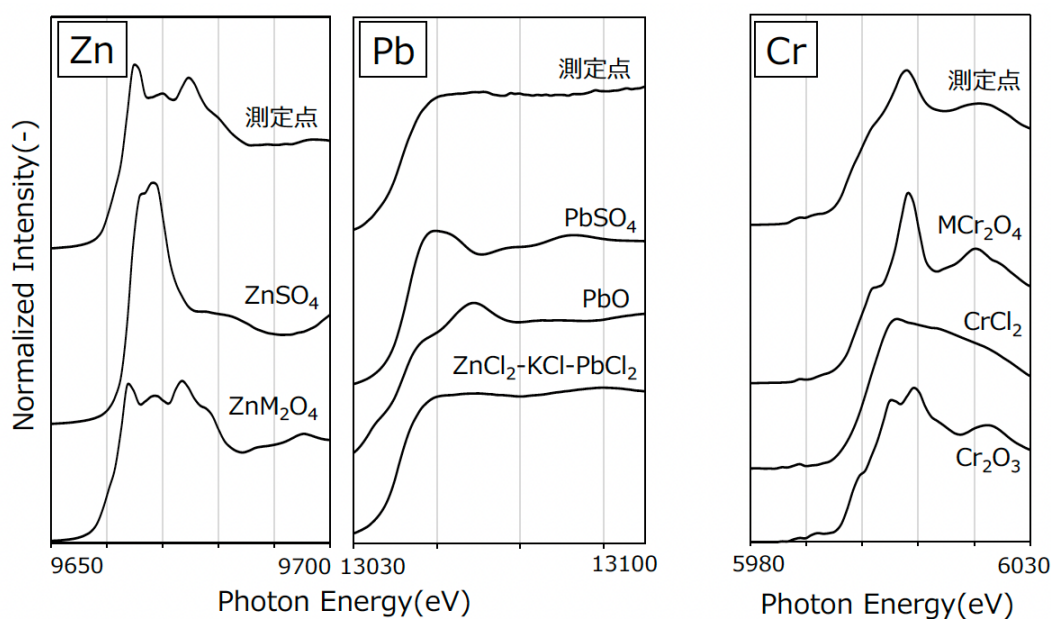


図 5 XAFS スペクトル

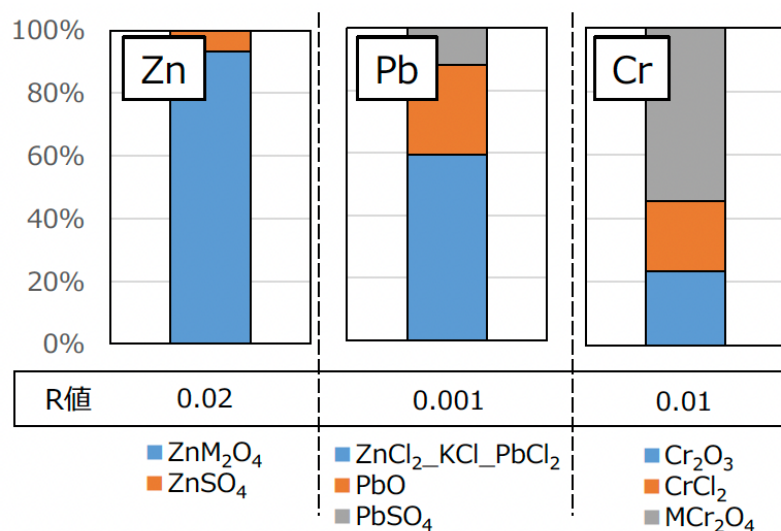


図 6 線形フィッティング結果

3) 熱力学平衡計算

Zn、Pb、Cu の計算結果を図 7 に示す。図中には固・液相中に存在する割合のみを記載した。腐食試験における試験温度である 500℃近傍の化合物形態に着目すると、Zn、Cu とともに 450℃以下では硫酸塩(ZnSO_4 、 CuSO_4)、500℃以上では複合酸化物(Zn_2SiO_4 、 CuFe_2O_4)と

して存在していた。Pb は 550 °C 以下では安定化合物である PbSO_4 が主体であった。なお、 CuCr_2O_4 や熔融塩($\text{ZnCl}_2\text{-KCl-PbCl}_2$)など一部の化合物はデータベースに含まれていないため計算結果としては示されない。

上記の通り、熱力学平衡計算の結果は、2) で述べた XAFS 測定により得られた結果と部分的にしか一致しなかった。XAFS 測定では Zn の主要な成分はスピネル型の複合酸化物 ZnM_2O_4 (M: Cr, Fe) であり、Pb は熔融塩($\text{ZnCl}_2\text{-KCl-PbCl}_2$)である。

この不一致の原因として、以下の 2 点が考えられる。第一に、熱力学平衡計算が完全な平衡状態を仮定しているのに対し、実際の腐食反応はボイラ過熱器管に対して灰やガスが連続的に飛来する非平衡過程である。第二に、付着灰が過熱器管表面において緻密な灰層を形成することで反応界面へのガス拡散が妨げられ、局所的な化学組成が平衡計算の仮定と大きく異なる可能性がある。

Cu は計算結果より 500°C 以上においてスピネル型の複合酸化物 CuFe_2O_4 を形成していた。1)にて記載した通り、Cu は Zn と同様に保護被膜の破壊に寄与している可能性があり、 CuCr_2O_4 がデータベースに含まれないものの、スピネル型複合酸化物の形成という点では定性的に一致している。ただし、前述の通り今回の熱力学平衡計算結果は反応界面での現象を十分再現するには至っておらず、Cu の化学形態を特定するための XAFS 測定などの追加分析が必要である。また、文献[5]によれば、Cu は CuO や CuO と Fe_2O_3 との混合物が Deacon 反応の触媒として腐食性の塩素ガスを生成するため、Zn や Pb とは異なる反応機構で腐食に寄与する可能性も示唆される。この点についても、今後詳細な検討が求められる。

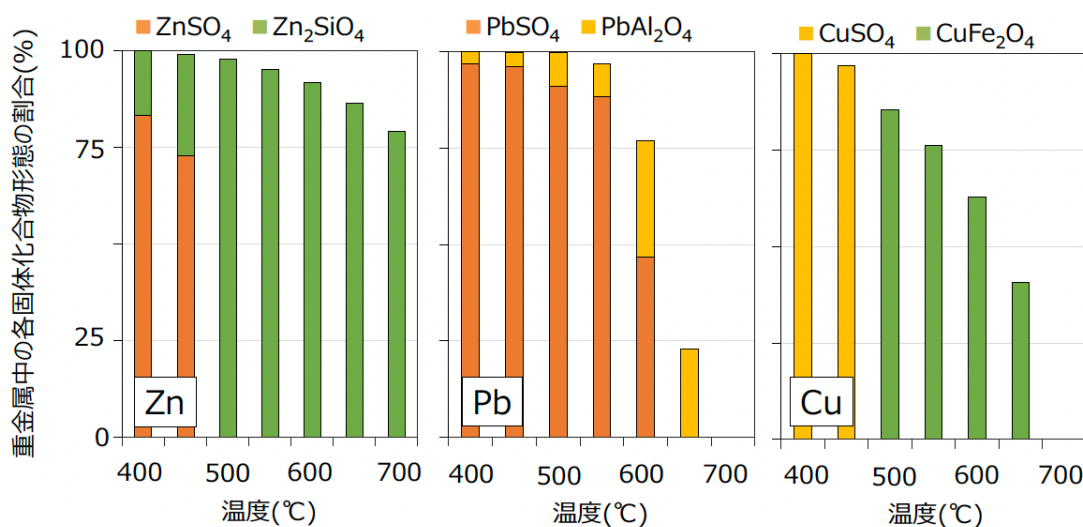


図 7 熱力学平衡計算結果

結論：

本研究では元素マッピング、XAFS 解析ならびに熱力学平衡計算を実施し、腐食反応界面における重金属類の詳細な分布と化合物形態を特定した。またこれらの結果から、重金属種により腐食を誘引する機構が異なる可能性を示した。腐食促進機構の全容解明に向けては更なる分析が必要であるものの、本研究はその基盤となるデータを示した。

参考文献：

- [1]長沼宏 *et al.*, 日本エネルギー学会誌, **95**, 1089 (2016).
- [2]吉葉正行 *et al.*, 廃棄物学会誌, **13**(1), 38 (2002).
- [3] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537 (2005).
- [4] C. W. Bale *et al.*, *Calphad*, **54**, 35 (2016).
- [5]笠岡成光 *et al.*, 日本化学会誌, **1977**(11), 1728 (1977).