

# 先進型廃棄物処理プラントにおける 高温化技術と材料イノベーション

吉葉 正行\*

High-Temperature Technology and Materials Innovation for Advanced Waste Treatment Plant  
Masayuki Yoshiha

**Synopsis:** Technological aspect about the waste treatment is at present in the significant turning point from several points of view, being closely related with the change in the rule and management system associated with waste together with a demand for protecting against the environmental risk species such as dioxin and so. In the present paper, some phases of the technical approaches will be demonstrated for establishing the more reasonable waste treatment system enabling the highly increased thermal recovery through an efficiency improvement of waste-to-power generation by developing the high-temperature boiler. Furthermore, state-of-art about a development of the waste to gasification and ash melting systems as the more sophisticated system for the next generation by which high grade of both materials and thermal recovery becomes possible is also presented along with the technical subjects to be solved. It should be emphasized for the materials innovation to be always one of the key-technology for realizing such an advanced waste treatment system.

**Key words:** municipal solid waste (MSW); waste management; recycle; waste incineration; waste-to-power generation; material and thermal recovery; boiler; high-temperature corrosion; heat-resisting alloys; material innovation.

## 1. はじめに

廃棄物処理に関連したプラント技術は現在、主に以下の3つの理由により大きな転換期を迎えている。その第一は、ダイオキシンを中心とした有毒・有害物質の排出抑制基準が1997年以降段階的に強化され、例えば今後新設される大型焼却施設では廃棄物処理法改正後の厳格なダイオキシン排出規制の適用を受け、ヨーロッパと同レベルの0.1ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>をクリアできる性能が要求されるようになったことである。このダイオキシン濃度は、我が国の既設プラントに対する従来のガイドラインに比べて2桁以上厳しいものであり、この基準値をクリアするために現在、リサイクルのさらなる推進による廃棄物排出抑制はもとより、廃棄物収集の広域化と焼却炉（全連続炉）の大型化、廃棄物の固形燃料（RDF）化、適切な燃焼管理、電気集塵機からバグフィルタへの転換と濾過条件の最適化、焼却灰（飛灰を含める）の適正処理など多くの技術課題に対する早急な対応が求められている<sup>1)</sup>。

第二は、廃棄物焼却余熱の高度有効利用の一環として廃棄物発電の高効率化が積極的に推進されていることであ

る。我が国の廃棄物発電におけるボイラ過熱蒸気温度は従来、過熱器管材料の高温腐食損傷回避のために約300°C以下に抑えられていたが、1991年以降精力的に推進されているボイラ構造の設計改善や燃焼管理の徹底、そして高耐食性過熱器管材料の開発導入などにより400°Cクラスの蒸気利用による発電効率20%以上の発電プラントが近年相次いで新設され、さらに本文中で紹介するように450～500°Cクラスの蒸気による25～30%程度の高効率発電を目指した材料研究開発も展開されている<sup>2-5)</sup>。

第三は、上述のダイオキシン対策や最終処分場確保の問題とも絡んで、焼却灰の適正処理あるいは資源化による再利用を目指した高度処理技術の確立が喫緊の課題となってきたことである。ここでは、従来のような燃焼方式によらず、さらに合理的な廃棄物処理技術の開発導入が強く期待されており、その最有力候補として廃棄物の「ガス化溶融」システムに関する研究開発が現在精力的に展開されている<sup>6-8)</sup>。

本稿では、現在の廃棄物焼却プラントに関する主要な技術的取組みとしてダイオキシン対策と高効率廃棄物発電を、また将来技術として「廃棄物ガス化溶融」システムを

\* 東京都立大学大学院工学研究科教授、工博

取り上げ、そこでの材料の高温耐環境性問題を中心とした研究開発動向と今後の技術課題について紹介する。

## 2. 廃棄物焼却技術の現状と課題

### 2・1 概要 -ダイオキシン問題と焼却プラント材料の腐食損傷問題-

一般廃棄物の排出量はFig. 1に示すように、全国レベルではほぼ横這い状態にあるのに対し、東京をはじめとする大都市圏では1990年頃から減少傾向が続いている。これには、リサイクルマインドの浸透や長引く景気低迷などが強く影響しているが、とりわけ東京では事業系廃棄物回収の有料化(1996)や容器包装リサイクル法に関する東京ルール(1997)など独自の厳しい制度の導入が奏功したためか、着実な減少傾向がみられる。しかし長期的にみれば、経済動向などにも依存するが、合理的リサイクルシステムが構築

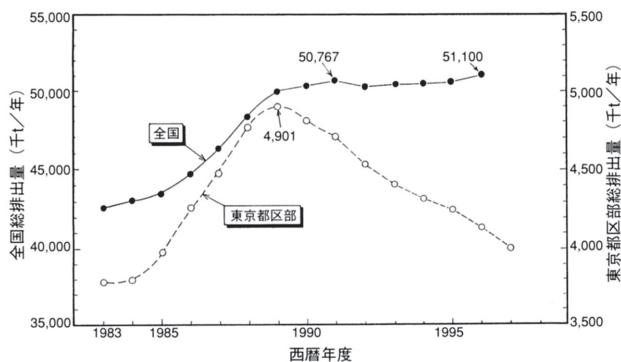


Fig. 1. Change in the total quantity of municipal solid waste in Japan and Tokyo Metropolitan.

築できたとしても、これ以上大幅な廃棄物の減量は次第に困難となり、それゆえ廃棄物の大半(約77%)を焼却処理している現行システムではダイオキシン発生の危険性と焼却灰の最終処分場確保の問題を根本的に解消することはできない。さらに産業廃棄物に至っては一般廃棄物の8倍以上の4億t強が我が国で1年間に排出されており、これによる環境汚染問題も相当深刻化していることは周知の通りである。

さて、廃棄物焼却プラントにおいて高温完全燃焼が安定に持続できる限りダイオキシンやその前駆物質(ベンゼン環など)の高温分解が可能なので、ダイオキシン類発生の危険性は十分回避できる。しかしダイオキシン類の発生プロセスを模式化してFig. 2<sup>1)</sup>に示すように、焼却炉内で不完全燃焼が生じたり、あるいはボイラ部以降の400~250°Cの温度域で前駆物質がダスト中の金属あるいは金属酸・塩化物の触媒作用を受けるような場合にはダイオキシン発生が問題となる。したがって、まず燃焼過程では高温完全燃焼が保証できるように、いわゆる3T(Temperature-Time-Turbulence)条件を満たすことが重要である。すなわち新ガイドラインでは、燃焼温度850°C以上(900°C以上が望ましい)で滞留時間2s以上、しかも炉形状の改善や二次空気の供給などにより燃焼ガスの十分な攪拌と未燃成分の完全燃焼が達成できるよう定めている。ただし燃焼温度に関するヨーロッパの基準はさらに厳しく、900°Cが最低ラインである。このような完全燃焼の要求は一方ではThermal NO<sub>x</sub>の発生を促進するので、有効な脱硝プロセスと組合せて排ガス処理を適正化する必要がある。このような運転条件に起因して、焼却炉燃焼室を構成する水冷壁管(水管)群の二次燃焼に伴う急激な温度変動と高温化傾向

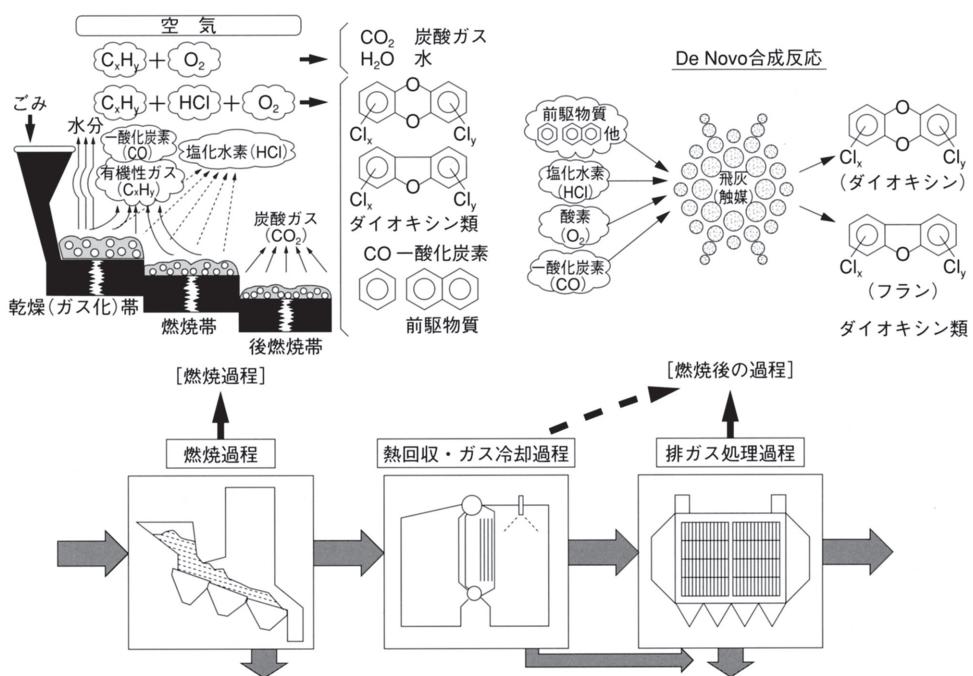


Fig. 2. Dioxin generation processes in the MSW incineration plant<sup>1)</sup>.

Table 1. Summary of the corrosive damage and countermeasure in principal components of the waste incineration plant<sup>10)</sup>.

部位	温度・環境の特徴	適用材料	腐食損傷の概要	対策例
燃焼室火格子	火格子表面温度：約380～650°C ごみの燃焼状況により火格子表面では急激な温度変動を伴う	鉄鋼 鉄鉄	溶融塩とガスによる複合腐食 (塩化一酸化一硫化、酸化一還元)	・高Cr耐熱鉄鋼の使用 ・鋼中Ni含有量の適正化
燃焼室水冷壁管	燃焼ガス温度：800～1200°C 金属表面温度：230～300°C 二次燃焼により急激な温度変動を伴う	炭素鋼 ステンレス系複合材料	酸化一還元ならびに熱サイクルによるスケール崩壊と複合腐食の助長	・高酸素濃度での安定燃焼 ・二次燃焼域での耐火物の打設 ・肉盛、溶射などによる耐食合金コーティング
ボイラ [過熱器管ガス側]	ガス温度：600～750°C 金属表面温度：300～550°C	炭素鋼・合金鋼 ステンレス鋼 Ni基合金	塩化物一硫酸塩系溶融塩とガスによる複合腐食 (塩化一酸化一硫化)	・ボイラ設計の改善 ・排ガスの温度一流速等の低減 ・安定な固相硫酸塩生成による腐食環境の緩和 ・高耐食性合金システムの導入
ボイラ [過熱器管蒸気側]	過熱蒸気温度：250～500°C	炭素鋼・合金鋼 ステンレス鋼 Ni基合金	アルカリ腐食（孔食）	・ボイラ負荷（温度）の安定化 ・リン酸塩処理に基づくボイラ水管理の適正化
排ガス処理設備 (HCl, SO <sub>x</sub> 等)	排ガス処理温度：(180～280)°C→70°C 中和反応による排ガスの冷却吸収	構造用鋼 ステンレス鋼 Ti	酸(HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 等)ならびにアルカリ(NaOH等)による溶液腐食	・急冷管内面へのFRP被覆またはテフロンシート施工
煙突 (RC外筒一保温型 鋼製煙突)	排ガス温度(煙突入口)：180～280°C 鋼板表面温度：50～80°C 炉の起動停止に伴う熱変動と排ガス成分の凝縮	構造用鋼 コンクリート	温度変動下での酸腐食 露点腐食 すきま腐食	・煙突下部でのドレーン抜き ・SUS316L以上の高耐食性鋼板の使用 ・耐酸性樹脂コーティング

により、水管の高温腐食による急速な減肉が近年表面化しつつあり、この対策として耐熱セラミック・キャスタ打設の広域化、あるいは水管表面へのNi-20Cr合金や高耐食性Ni基合金の肉盛または溶射コーティング施工などが実施されている<sup>9)</sup>。

一方、燃焼後の過程におけるダイオキシン類の生成反応は、いわゆるデノボ(De Novo)合成により、燃焼室で分解されなかつた前駆物質がHCl, CO, O<sub>2</sub>等との共存下で飛灰中の金属系触媒によってダイオキシンに変化する。この再合成反応は300°C前後で最も活性化するため、従来型プラントのボイラ過熱器～電気集塵機の領域が最も危険な温度域に当たる。したがって、ボイラ管表面へのダストの付着堆積を最少限に抑えるためのボイラ構造やダスト除去システム（例えばスツプローやハンマリングなど）の設置などが高温腐食対策と同時にダイオキシン対策上も重要である。また最近では、電気集塵機に代わってバグフィルタの採用により排ガス温度を200°C程度まで下げてダイオキシン発生を抑えるとともに、HClやSO<sub>x</sub>等の酸性ガスの効率的除去を図ったプラントが主流になりつつある。

さて、廃棄物焼却プラント各部位において多様な腐食損傷事例が多く報告されているが、主要部位における腐食損傷と対策例を要約するとTable 1のようになる<sup>10)</sup>。このうち、高効率廃棄物発電用ボイラ過熱器を中心とする高温腐食問題について以下に取り上げる。

## 2・2 廃棄物発電の高効率化技術と高温腐食問題

### 2・2・1 高効率化のシステムと技術動向

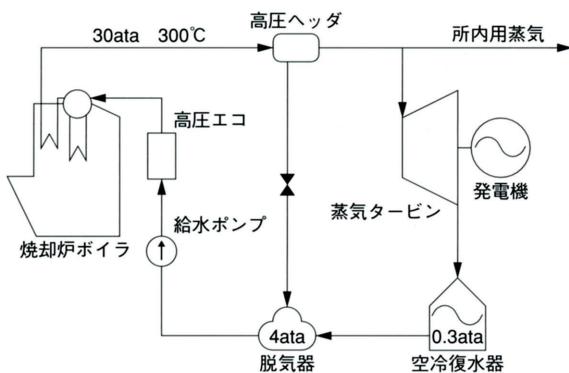
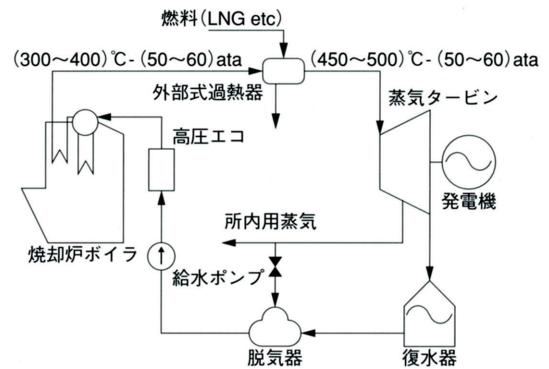
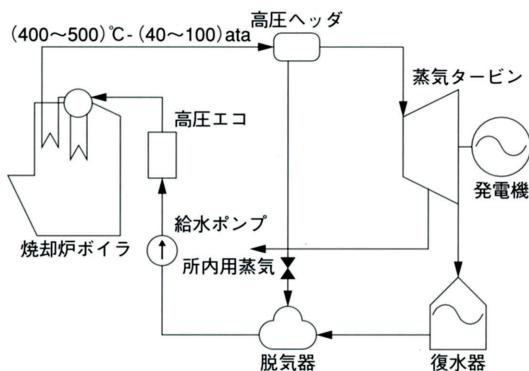
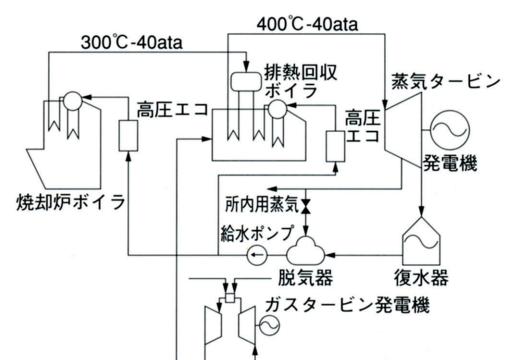
通産省のデータによれば、廃棄物発電における出力規模（発電容量）は1994年度以降急増傾向にあり、最近

(1997年度)の実績では一般廃棄物と産業廃棄物でそれぞれ749.7MWと204.3MW、合計954.0MWの発電が可能である<sup>11)</sup>。しかし一方では、政府の総合エネルギー対策推進閣僚会議が1994年に定めた新エネルギー導入大綱によれば<sup>12)</sup>、リサイクル型新エネルギーとしての廃棄物発電に対し2000年度と2010年度でそれぞれ2,000MWと4,000MWの電力供給目標が掲げられており、さらに1997年末に開催のCOP3京都会議でのCO<sub>2</sub>排出量削減方針を受け、1998年6月の総合エネルギー調査会では2010年度の廃棄物発電規模が5,000MWに上方修正されている<sup>7)</sup>。

このような廃棄物発電に対する厳しい出力増加の要請を受けて、過熱蒸気の温度-圧力条件の改質による発電効率向上策が検討されているが、従来型システム(Fig.3)に対して現在進められている主な蒸気条件向上技術として以下の3種類を挙げることができ、その一部はすでに実用化されている<sup>4,12)</sup>。

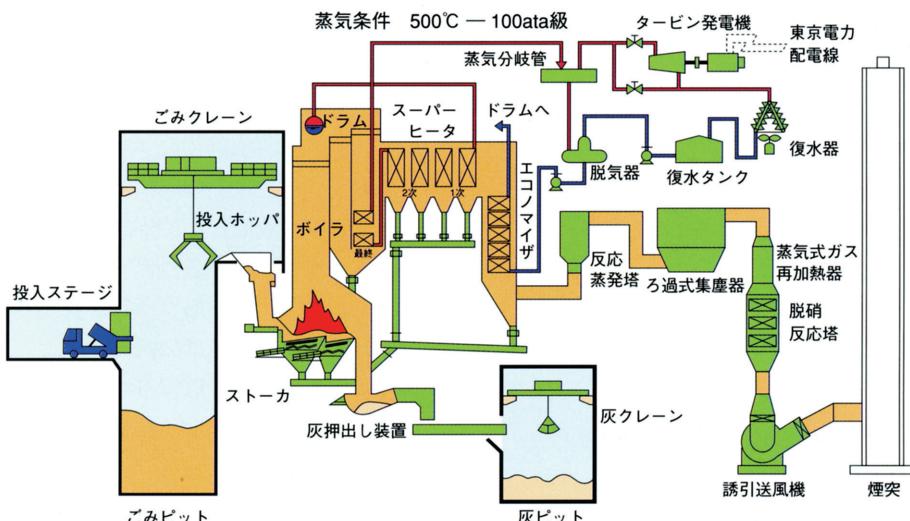
- (1) ボイラ過熱器高温高压型 (Fig.4)
- (2) 外部独立過熱器高温高压型 (Fig.5)
- (3) ガスターイン複合型 (Fig.6)

まず(1)の高温高压型は、従来型の300°C-30ataクラスよりも高温高压の過熱蒸気を廃熱ボイラで得た後、全量を蒸気タービンに導入し、その後所内での多目的用途にカースケード利用を図る方式である。NEDOが現在展開している「高効率廃棄物発電技術開発」プロジェクト(1991-1999)では最も基本的な本方式による高効率型プラントを開発し、500°C-100ataの過熱蒸気により30%相当の発電端効率を目指している。本プロジェクトの基本的成果に基づいて神奈川県津久井郡に建設されたFig.7のようなシステム

Fig. 3. Conventional waste-to-power generation system<sup>4)</sup>.Fig. 5. High-efficiency waste-to-power generation system (type with the external superheater)<sup>4)</sup>.Fig. 4. High-efficiency waste-to-power generation system (high-temperature and pressure type)<sup>4)</sup>.Fig. 6. High-efficiency waste-to-power generation system (type with the combined gas turbine)<sup>4)</sup>.

フローによる50 t/d規模の実証プラントにおいて1997年から高耐食性過熱器材料の開発と性能評価をはじめ、環境評価技術や経済性をも考慮した最適トータルシステムなどの評価研究が実施されている<sup>2,3)</sup>。また東京都でも「清掃工場高効率発電材料検討」プロジェクト（1995-1998）において、400~450°Cクラスの蒸気条件により発電効率20~25%の高効率発電に耐え得る高耐食性過熱器材料の開発評

価が進められており、後述するような材料開発の具体的成果とともに、今後の高温高効率型プラント設計に対して有効な環境制御ガイドラインも得られている。さらに、現在までに焼却プラントメーカー各社独自の設計ならびに材料を中心とした技術開発により、蒸気条件が400°C-40ataクラスにまで向上し、これにより発電効率20%以上の高温高効率型廃棄物発電プラントの建設設計が進み、すでに埼玉

Fig. 7. System flow of the high-temperature and pressure waste-to-power plant<sup>3)</sup>. (Example of Tsukui plant for the NEDO Project)

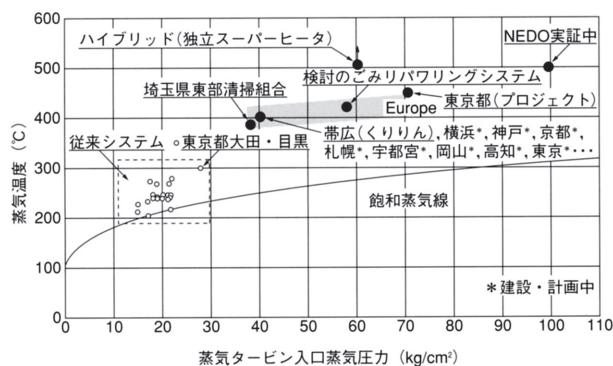


Fig. 8. Progress in the steam temperature and pressure of waste-to-power generation in Japan.

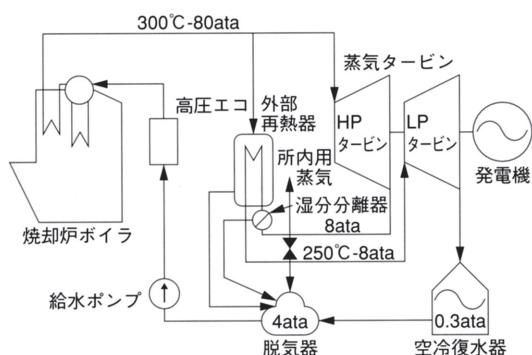


Fig. 9. High-efficiency waste-to-power generation system (type with the reheat cycle)<sup>12)</sup>.

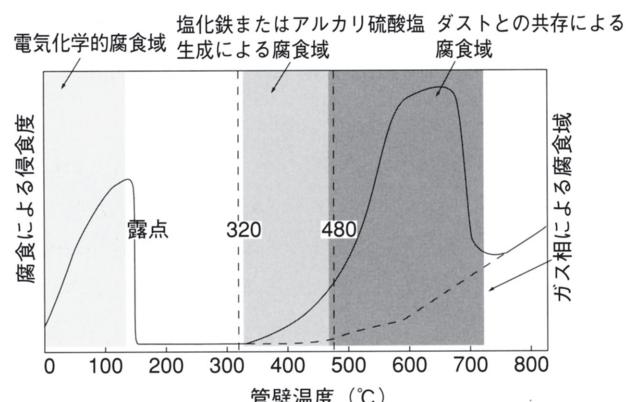


Fig. 10. Schematic illustration showing the temperature dependence of corrosion rate for steel in waste incineration plant<sup>13)</sup>.

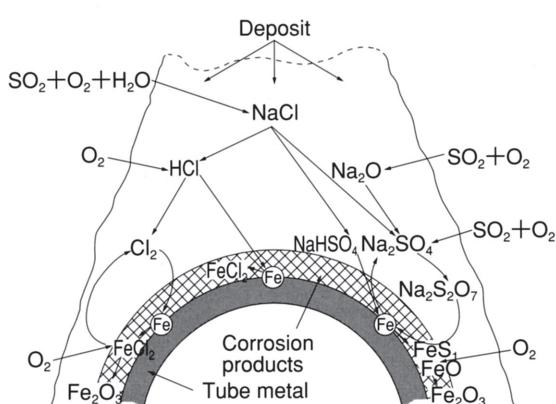


Fig. 11. Corrosion reaction processes possible in the steel tube for waste-to-power generation boiler<sup>15)</sup>.

県東部清掃組合や帯広地区（くりりんセンター）の新設プラントでは電力会社への売電実績も上がっている。この結果、我が国の大廃棄物発電における蒸気条件はFig.8に示すように、欧米を凌ぐレベルにまで向上しつつある。

(2) の外部独立過熱器方式は、焼却炉ボイラから得た高圧蒸気をさらに外部式過熱器により追い焚きし、高温高圧化を図るハイブリッド方式のもので、現状で400°C-40ataクラス、発電効率約20%以上のシステムが提案されている。本方式では、LNG等の外部燃料が必要となるために経済性（燃料費）の面で問題が生じるが、高温腐食問題は大幅に軽減できるので、将来に向けてさらに（450～500）°C-(50～60) ata程度まで過熱蒸気の高温高圧化を目指した技術研究開発も進んでいる。

(1)、(2) のような高温高圧型システムによる発電プラントで大型化が可能な場合には、従来の空冷型から水冷型への復水器の変更、さらにはFig.9に示したような湿分離再熱方式を中心とした再熱サイクルあるいは再生サイクル等の併用により、さらに5%前後の効率向上が期待できる<sup>12)</sup>。

(3) のガスタービン複合型は、ガスタービン（GT）による発電と廃棄物焼却ボイラ蒸気利用の蒸気タービン（ST）による発電のコンバインドシステム化を図ったもので、特にGTの高温排ガスを利用して廃熱ボイラ蒸気を追い焚きすることにより蒸気条件の改善（リパワリング）が可能である。本方式による複合発電プラントとしては、いわゆる“スーパーごみ発電”の先陣を切って高崎地区（高浜クリーンセンター）、堺市、北九州市で発電実績が上がっている。これら3箇所に設置された複合型発電プラントではそれぞれGTとSTによる発電規模の比率が相当異なるため、発電効率や経済性（特にGTにおける燃料費）などのバランスシートを統一的に評価することが難しいが、例えば堺のプラントのように非常用電源として設置してある小規模GTを常用化する方法も合理性が高いといえる<sup>4)</sup>。しかしながら、これまでのスーパーごみ発電プラントにおいては廃熱ボイラ過熱蒸気（リパワリング前）が300°C-30ata以下に抑えられており、従来型ボイラの性能を越えていない。したがって発電効率と経済性双方の向上を図るためにには、やはりリボイラ過熱蒸気の高温高圧化が必須要件である。

## 2・2・2 高温腐食問題と対策

高温高効率型廃棄物発電用ボイラ過熱器管の耐用寿命を支配する特性要因として当該温度域での強度特性と耐食性の双方が重要であることに変わりないが、とりわけ後者の重要性が他の化石燃料プラントに比べて格段に大きいことが特徴的である。廃棄物焼却プラント環境における炭素鋼伝熱管の腐食速度と管壁温度の関係は一般にFig. 10のように表せる<sup>13)</sup>。従来型プラントのように管壁温度が320°C程度以下に抑えられていれば、炭素鋼クラスであっても高温腐食は基本的に問題ないが（注：実際には多くの損傷事例が報告されている）、約350°C以上になると管壁への飛灰

Table 2. Chemical composition and nature of the ashes collected from four cities of the actual MSW incineration plants<sup>17)</sup>.

項目	内容	サンプルA	サンプルB	サンプルC	サンプルD	4種混合灰 (平均)	4種混合灰 (分析値)
化学組成	Al	3.14 %	3.04 %	3.1 %	0.96 %	2.56 %	3.80 %
	Si	3.14	3.61	5.6	1.65	3.48	5.07
	Fe	0.38	0.46	1.1	3.92	1.47	1.72
	Na	4.22	4.01	9.0	11.7	7.23	6.43
	K	8.75	5.96	7.3	7.49	7.38	7.77
	Ca	13.2	16.9	3.4	3.69	9.30	14.20
	Mg	1.20	1.33	1.2	0.51	1.06	1.56
	Pb	0.03	0.04	1.1	5.77	1.74	0.78
	Zn	0.90	0.75	3.8	4.27	2.43	1.95
	T-S	6.22	5.04	11.9	9.29	8.11	13.45
	T-Cl	2.02	8.66	0.91	11.7	5.82	2.06
	H <sub>2</sub> O	0.5	0.4	—	0.75	—	0.43
	(小計)	43.7	50.2	48.41	61.7	50.58	59.22
示差熱分析	吸熱	145, 362	170	355.5	372.9, 490.2 536.9, 585.8		141.3, 179.8 273.2, 285.7 342
		474	485				378.1, 512.8
	発熱	497	537, 508	712.4	508.7, 553.9 585.8		498.6
X線回析	強	CaSO <sub>4</sub> , NaCl K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O $\gamma$ -CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> NaCl, KCl	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> NaCl, KCl		CaSO <sub>4</sub>
	中	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZnO, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaCl, K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	弱						CaCO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

成分の付着堆積に起因した溶融塩腐食が温度上昇に伴って急激に深刻化する。廃棄物焼却プラントにおける溶融塩腐食もまたガススタービン環境におけるhot corrosion<sup>14)</sup>と同様、釣り鐘型の温度依存性を示すが、腐食が激化するしきい温度は廃棄物プラントの方が300°C程度低い。これは、後述するように、廃棄物プラント環境では低融点の塩化物共晶系化合物が当該温度域から腐食に強く関与するためである。一方、飛来する燃焼ガス成分自体も500~1000ppm程度の高濃度HClを含むために腐食性が相当強く、それゆえ高温化ボイラ過熱器管では溶融塩と流動燃焼ガスとの競合による複合腐食が深刻な問題となり、これに耐え得る高耐食性材料の導入が不可欠な状況にある。

廃棄物発電プラントにおけるボイラ管表面の堆積灰の性状調査や、そこで構築される腐食環境の解析研究はこれまでにも相当数にのぼるが、とりわけボイラ管表面の堆積灰中で生じる化学反応とこれに起因した鋼材の腐食反応メカニズムについては、普通鋼を対象としたKrauseらの研究が有名である<sup>15,16)</sup>。Fig. 11にはKrauseらにより提案された総括的な腐食模式図を示す。いわゆるマスバーン方式を中心とした廃棄物焼却プラント実機では、そこに持ち込まれる多種多様な成分系の廃棄物燃焼に起因した独特な環境の不均

一性あるいは“時空間的ゆらぎ”<sup>4)</sup>のために、Fig. 11に示したあらゆる反応素過程が関わっているとみた方が無難と思われるが、各反応過程の相対的重要性は堆積灰の組成と量、燃焼ガス組成および温度などの環境諸因子によって大きく変化する。しかし、当時の研究では高合金を対象としたものが十分でなく、特にCrをはじめとする高耐食合金元素の役割に関しては不明な点が多く残されていた。

1991年以降、我が国で精力的に展開されてきた数件のプロジェクト研究では、高温化ボイラ設置域での腐食環境が従来型プラントに比べてどのように変化するかを把握した上で、的確な環境シミュレーションに基づいた高耐食性材料の開発評価研究が重要であるとの認識から、以下のような各項目に関する研究調査が共通的に展開してきた。

- (1) 腐食環境解析に基づく的確な環境把握と影響因子の同定
  - 特に材料側から環境を見る–
- (2) 腐食機構と影響諸因子の解明
  - 特に塩化物成分の存在形態と腐食へのCl<sub>2</sub>関与機構の解明–
- (3) 腐食環境の最適シミュレーション法の確立と腐食試験法の標準化

-固液相共存の混合塩、実缶灰を用いた合理的試験法の提案と最適化-

(4) 実験室～実炉レベルでの評価に基づく高耐食性材料システムの開発評価

-高合金化とコーティング等の適用性-

まず(1)の環境解析の一例として、実炉採取灰のキャラクタリゼーションの例をTable 2に示す<sup>17)</sup>。ここでは国内4都市の従来型(ストー式)焼却プラント中で高温化ボイラ設置部位に相当するガス温度500～700°Cの煙道壁の堆積灰を採取・分析している。これによれば、プラント毎に灰組成に著しい相違がみられ、環境の同定が難しいことがわかるが、灰の性状や腐食性に関しては以下のような基礎的知見が得られている<sup>3)</sup>。

- 1) Al, Si, Feの大部分は主に酸化物として固相状態で安定に存在するとみられるが、FeはFeCl<sub>2</sub>のような塩化物としても存在し得る<sup>15)</sup>。
- 2) Na, K, Ca等のアルカリ・アルカリ土類金属は、Table 2のXRD結果からも明らかなように、塩化物または硫酸塩として同定されることが多いが、場合によってはさらに複雑な錯化合物を形成したり、Si化合物と反応して珪酸塩を生成し、これがXRDでは同定不可能な非晶質状態で存在する可能性もある。
- 3) Pb, Zn, Sn等の重金属類は酸化物、塩化物、硫酸塩のいずれの化合物状態でも存在し得るが、いずれも微量かつ熱力学的に不安定なために存在形態の特定は困難を極める。また、これら重金属類は偏在化傾向が非常に強い。

しかし、一般に融点が500°C以下にある低融点共晶化合物の多くはアルカリ金属塩化物とこれら重金属塩化物との共晶系で構成されており、これらが溶融状態で最も激しい腐食作用をもたらす可能性が高い<sup>18,19)</sup>。Table 3は、これまでに特定されている代表的な低融点塩化物共晶系の組成と融点をまとめたものであるが<sup>20)</sup>、これらの大部分にZn, Pb等の塩化物が関与していることがわかる。したがって、Table 2の示差熱分析(DTA)における低温域での吸熱ピークは、これら塩化物系共晶化合物の溶融を示唆するものとみてよい。

一方500°C程度以上の高温域になると、例えば(Na, K)Cl-(Na, K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系化合物(共晶点518°C)のような塩化物-硫酸塩共晶系が溶融するようになり<sup>21)</sup>、多くの硫酸塩をえた溶融塩腐食が問題となる。本系腐食関連成分の熱力学的平衡計算によれば、500°C程度ではアルカリ金属の塩化物と硫酸塩双方の共存が可能であるが、これよりも高温域では硫酸塩の安定性が著しく増大することが予測されている<sup>22)</sup>。

このように、堆積灰による腐食環境には不確定要素が残されているが、一般的には堆積灰温度が500°C程度以下であれば塩化物系共晶化合物が、一方これよりも高温域で

Table 3. Melting point of different kinds of the low-melting chloride eutectics<sup>20)</sup>.

Eutectic mixture, mole%	Melting point, °C
25NaCl-75FeCl <sub>3</sub>	156
37PbCl <sub>2</sub> -63FeCl <sub>3</sub>	175
60SnCl <sub>2</sub> -40KCl	176
70SnCl <sub>2</sub> -30NaCl	183
70ZnCl <sub>2</sub> -30FeCl <sub>3</sub>	200
20ZnCl <sub>2</sub> -80SnCl <sub>2</sub>	204
55ZnCl <sub>2</sub> -45KCl	230
70ZnCl <sub>2</sub> -30NaCl	262
60KCl-40FeCl <sub>2</sub>	355
58NaCl-42FeCl <sub>2</sub>	370
70PbCl <sub>2</sub> -30NaCl	410
52PbCl <sub>2</sub> -48KCl	411
72PbCl <sub>2</sub> -28FeCl <sub>2</sub>	421
90PbCl <sub>2</sub> -10MgCl <sub>2</sub>	460
80PbCl <sub>2</sub> -20CaCl <sub>2</sub>	475
49NaCl-50CaCl <sub>2</sub>	500

はさらに塩化物-硫酸塩系共晶が加わってそれぞれ激しい溶融塩腐食を誘発するものとみられる。ただし、例えば金属温度で550°C程度の高温域においても堆積灰が完全溶融しているわけではなく、酸化物系の大部分は固相状態で存在する一方、低融点共晶化合物がわずかに局部溶融する特徴的状況を呈するものと推測される。当該温度域での焼却灰の溶融量はせいぜい20%以下と見積もられている<sup>23)</sup>。また過熱器管表面に付着堆積する灰の組成と性状は、粒子寸法形状などにも依存して不均質性が著しいことが特徴の一つであり、腐食形態もこれを反映して腐食の初期段階や耐食性の比較的良好な合金では孔食を主体とする局部腐食を生じやすい。したがって、このような灰付着状況をいかに的確に実験室的(ラボ)試験にシミュレーションできるかも重要な課題である。

一般に灰の溶融量が多い場合、ガス温度と管壁温度の差が大きいほど灰の付着堆積量は増加し、同一管壁温度であっても腐食が激化する傾向にある<sup>24,25)</sup>。また高温域で灰の溶融量が著しく増加すると、堆積灰中の通気度がかえって低下するため、腐食損傷がガス雰囲気の影響を受けにくくなることなども次第に明らかになっている<sup>21,23)</sup>。このような灰の付着堆積に関連した高温腐食の要因と機構について川原により最近提案された総括図をFig. 12に示す<sup>25)</sup>。

一方、燃焼ガスの組成もまた変動幅が大きく、とりわけ燃焼室での完全燃焼の可否や二次燃焼、NO<sub>x</sub>除去対策の有無などによっても著しい影響を受ける。従来型プラントにおける高温化ボイラ過熱器設置相当域での排ガス組成の分析例(一部、換算値使用)をTable 4に示す。廃棄物発電プラントのガス雰囲気条件が他の化石燃料プラントと著しく

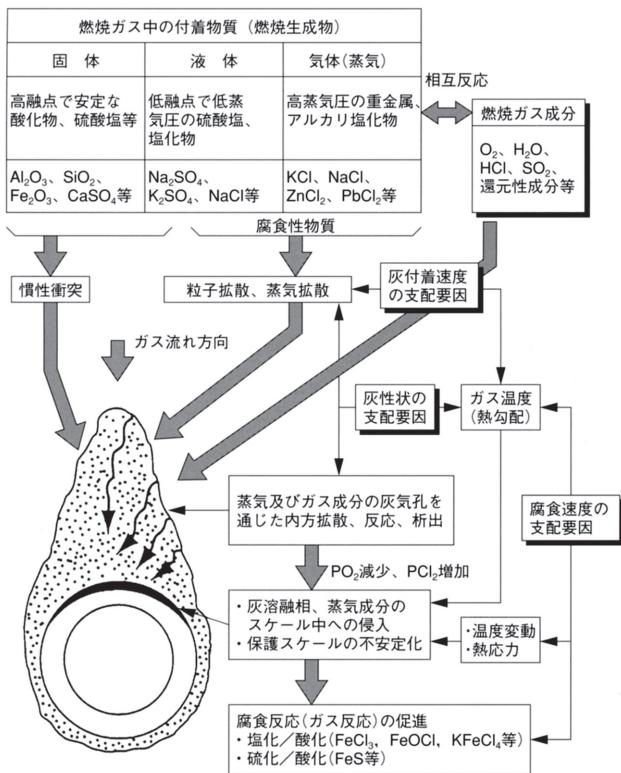


Fig. 12. Corrosion mechanism and affecting factors in relation with ash deposition on the MSW boiler tube<sup>25)</sup>.

異なる点は、排ガス中のHCl濃度と水分が格段に高いことであり、これらが腐食反応に及ぼす影響が無視できなくなる。とくに我が国では欧米に比べてHCl濃度が全般的に高く、1,000ppmを超える測定データも珍しくない。それゆえ、高温腐食におけるHClまたはCl<sub>2</sub>による塩化反応の果たす役割を解明することが腐食機構究明の上で最も重要である<sup>26)</sup>。

ガス雰囲気成分として飛来または堆積灰中に存在するHClは、堆積灰～スケール中を通過して金属表面に到達するまでにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO等の金属酸化物あるいはFeCl<sub>2</sub>, (Na, K)Cl等の塩化物を主体とする触媒作用下で酸化され、次式のようないわゆるDeacon反応<sup>15,27)</sup>により腐食性の強いCl<sub>2</sub>に変化することが知られており<sup>28)</sup>、さらにこれが廃棄物発電プラントでの激しい腐食反応に関与している可能性が指摘されている<sup>29)</sup>。



Table 4に示したように、燃焼ガス中には高濃度の水蒸気が含まれているため、(1)式の右向きの反応は起こり得ないとの見解も示されているが<sup>30)</sup>、Cl<sub>2</sub>への転換量がわずかであっても重大な腐食作用をもたらす可能性が十分あることに加え<sup>31)</sup>、前述のような環境条件の時空間的ゆらぎを考慮

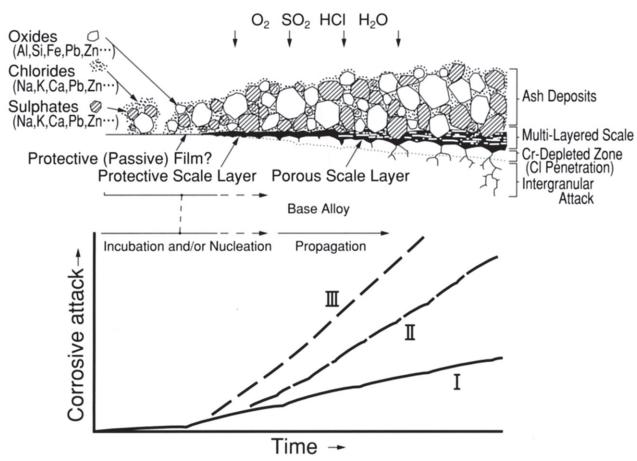


Fig. 13. Schematic illustration showing ash deposition onto the boiler tube and corrosion behavior predictable for the waste-to-power plant<sup>4)</sup>.

すれば、Cl<sub>2</sub>生成反応が局所的に起こらないと断定することは危険なように思われる。また必ずしもDeacon反応によらなくても、FeCl<sub>2</sub>やFeCl<sub>3</sub>の酸化に伴ってCl<sub>2</sub>の生成は十分可能であることが多くの研究において指摘されている<sup>26)</sup>。いずれにせよ、塩化物成分の存在形態とその役割を究明することが急務であるが、その際にはH<sub>2</sub>Oの挙動と関連づけて調べる必要があるようと思われる。

以上のような高温化ボイラ設置域の環境解析と各種合金の腐食損傷解析の結果に基づいて、過熱器管表面で起こる灰の付着堆積状況と高温腐食挙動を時系列的に表すとFig. 13のようになる<sup>4)</sup>。燃焼灰の付着堆積が軽微な初期段階では、過熱器合金表面に不働態皮膜あるいは保護性酸化皮膜が生成可能なため、腐食をほとんど受けない潜伏期間が存在したり、腐食反応が生じても放物線則に従う。しかし付着堆積灰の量が増加するにつれて、溶融成分の腐食作用により保護皮膜の溶解・劣化が促進され、孔食状の腐食過程を経て次第に合金内部への侵食が顕在化するとともに、選択的反応により消耗したCrをはじめとする高耐食性合金元素の欠乏域が発達する。結晶粒界の腐食感受性が高い場合には粒界侵食が当然問題となる。したがって良好な耐食性を保証するためには、初期の不働態皮膜や保護酸化皮膜の生成能と再生能に優れ、しかも腐食の進展過程においても腐食性成分の侵入を抑止できるような合金組成・組織制御が重要と考えられる。しかし、高耐食性合金といえども腐食進展過程では堆積灰中を通過して侵入するガス成分や溶融塩の作用下で保護皮膜の損傷劣化-再生修復が頻繁に繰り返されるので、厳密な意味での放物線則には従わず、

Table 4. An example of compositional analysis for the MSW incineration exhaust gas (with partly calculated value).

O <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (ppm)	SO <sub>x</sub> (ppm)	HCl (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
11.3~12.3	77~110	30~75	175~465	80~100	8~10	15~20

むしろFig. 13の曲線Ⅰで示すように擬放物線則に従つた腐食挙動をとると考えた方が合理的である。一方耐食性に乏しい合金では、Cr欠乏域の発達により腐食速度は初期よりも相当増大する可能性があり、見掛け上曲線Ⅲのように加速的な経時変化を示すことも予想される<sup>32)</sup>。

このように極めて過酷な複合腐食問題解決のためには、従来の化石燃料プラント等での腐食トラブルから得られた教訓なども援用して環境側と材料側双方からのアプローチにより総合的な腐食抑止策を講ずることが重要である。これまでの検討結果から、一般に有効と考えられる腐食軽減策と具体的なガイドラインを列挙すると以下のようなになる<sup>4,26,32)</sup>。

#### (1) ボイラ構造設計の改善による腐食環境の緩和 -特に灰付着堆積の抑止-

- ・燃焼ガス流の水平化と吊下式過熱器管（テールエンド型ボイラ）の採用
- ・燃焼ガス-過熱蒸気の平行流化
- ・大口径煙道による燃焼ガス流速低減：約3～5 m/s以下
- ・燃焼ガス温度の低減：約620～650°C以下
- ・燃焼ガス流の整流化：整流板の設置など
- ・堆積灰除去システムの最適化：プロテクタの設置、機械的ラッピングなど

#### (2) 燃焼制御によるガス雰囲気の改善 -特にS分圧の増加-

- ・熱化学的に安定な固相硫酸塩の生成促進による塩化物濃度の低減<sup>16,33,34)</sup>

#### (3) 高耐食性材料システムの開発評価

このうち特に(1)に関しては最近、SUS 310系ステンレス鋼の腐食減肉速度が0.6mm/y程度以下に抑えられるような流動排ガス温度-蒸気温度条件としてFig. 14に示すようなガイドラインが東京都のプロジェクト研究成果として得られている<sup>35)</sup>。

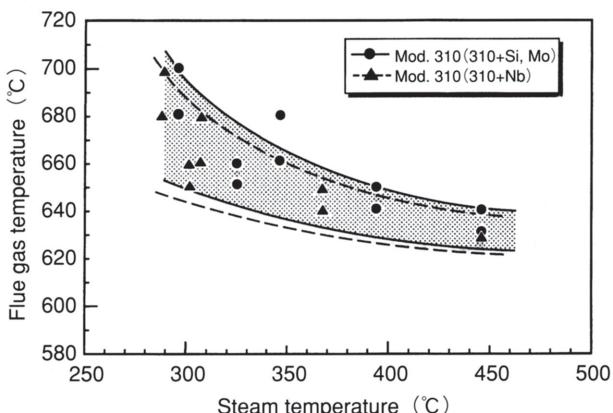


Fig. 14. Guideline for the flue-gas and steam temperatures predictable for the maximum rate of boiler tube thickness loss within 0.6 mm/y for the modified 310 class stainless steels on the basis of probe test in actual MSW incineration plant<sup>35)</sup>.

#### 2・2・3 材料開発・評価動向

Fig. 15は、厚生省系のWI21CPプロジェクトで対象となつた14種類の実用合金について実施した塗布試験における最大侵食深さの温度依存性である<sup>36,37)</sup>。ここでは、Table 2に示した4プラントからの実炉採取灰を均等に混合して試験片全面に一定量塗布し、N<sub>2</sub>-10%O<sub>2</sub>-1,000ppmHCl-50ppmSO<sub>x</sub>-100ppmNO<sub>x</sub>-100ppmCO-10%CO<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub>Oガス流動雰囲気中で96hの腐食試験を実施した。これによると、耐食性に基づく耐用温度は各合金系により著しく異なり、炭素鋼や低合金鋼では約500°C以下に、また純Niでは600°C程度以下にある。しかし、これらを合金化することにより耐用温度は格段に向上できる。一方、高純度Crや酸化性雰囲気中で優れた耐食性が期待できる50Ni-50Cr合金も700°Cでは相当激しい腐食損傷を受けることがわかる。これは、塩素を含んだ酸化性雰囲気中ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がオキシクロリネーション反応により揮発性の高いCrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に変化し、保護皮膜機能が劣化するためと考えられる。

一方、榎らの研究<sup>38)</sup>によれば、Fe, Ni, Crの純HClガス雰囲気中でのクロリネーション反応により生成する塩化物はそれぞれ約450°C (FeCl<sub>2</sub>)、500°C (NiCl<sub>2</sub>)、670°C (CrCl<sub>2</sub>)以上で昇華して腐食を助長するため、Fig. 16に示すような腐食速度の温度依存性が得られることが明らかにされている。これは、各純金属に対するFig. 15の結果と矛盾しない。しかしHCl-O<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中では、各金属が有する保護酸化皮膜生成能に依存して、加速的腐食が生じるしきい温度の格差が各金属間でむしろ拡大することもまた見出されている<sup>38)</sup>。廃棄物ボイラ環境における腐食現象がHCl-O<sub>2</sub>系ガス腐食のみで説明できるほど単純とは思われないが、両者の関連性については今後詳細に検討する必要がある。

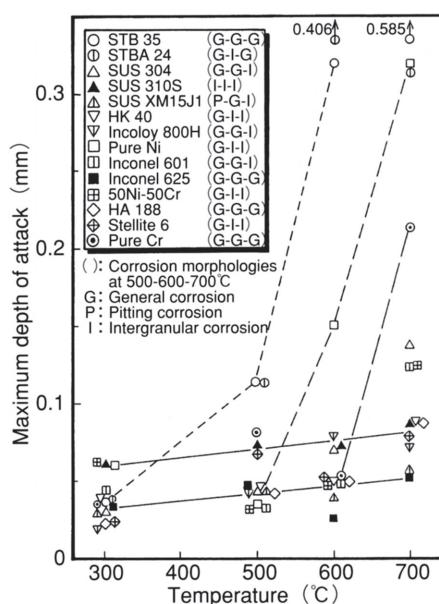


Fig. 15. Temperature dependence of the maximum depth of attack for various practical alloys (from the salt coating test for 96h)<sup>36)</sup>.

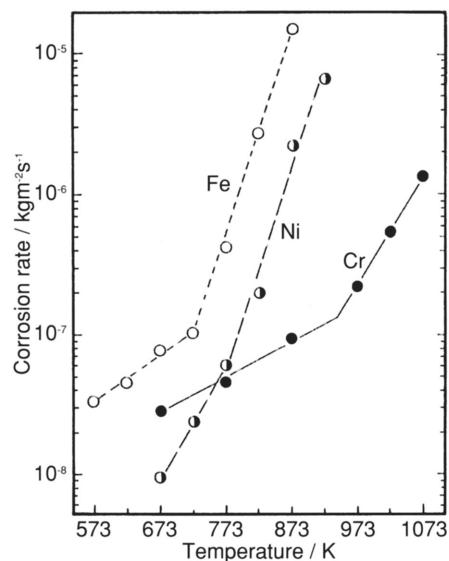


Fig. 16. Temperature dependence of chlorination rate for pure Fe, Ni and Cr specimens in high purity HCl gas atmosphere<sup>38)</sup>.

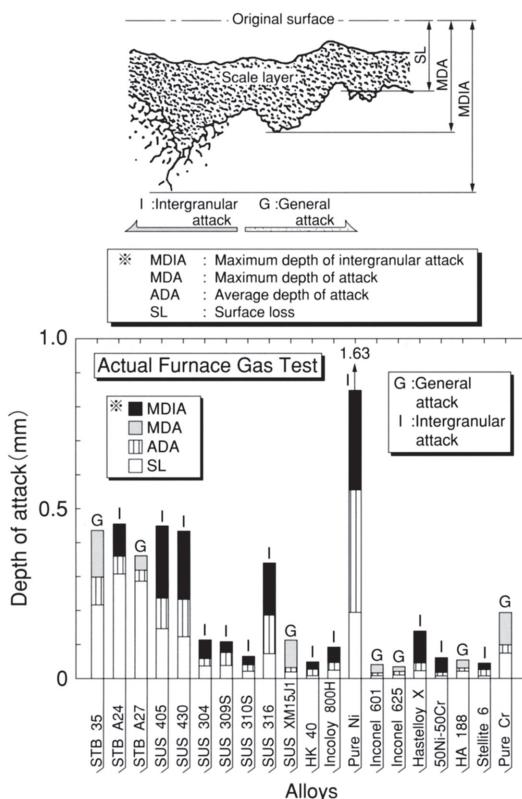


Fig. 17. Different measures of corrosion attack depth for various steels and alloys subjected to the actual furnace gas test at gaseous temperature ( $T_g$ ) 660°C in average for 96h<sup>39)</sup>.

Fig. 15で用いた各種合金の試験片表面にTable 2の4種混合灰を一定量塗布し、実働中の清掃工場の排ガス煙道中に装置を挿入して実施した実炉ガス中試験（試験時間96h）における各種侵食深さデータをまとめてFig. 17に示す<sup>39)</sup>。本試験は、実機プラント中で行ったために相当大きな温度

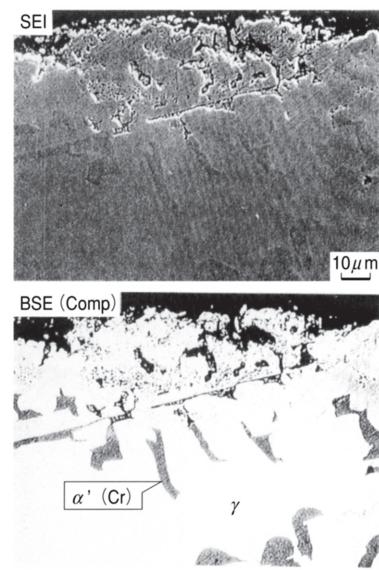


Fig. 18. Typical corrosion morphology observed at the cross-sectional surface zone of 50Ni-50Cr alloy specimen subjected to the actual furnace gas test at gaseous temperature ( $T_g$ ) 660°C in average for 96h<sup>39)</sup>.

変動が生じたが、ガス温度変動幅は600～680°C、平均ガス温度（試験温度）は660°Cと計測されており、当面の高効率廃棄物発電における金属温度よりもかなり高温である。しかし、ここで得られた主要合金の耐食性の序列は600～700°Cにおける塗布試験データや実炉曝露試験データとも良好な相関性を有することが確認されており<sup>17,32)</sup>、本結果から以下のようない主要知見が得られている。

- (1) 耐食性の優劣は主に合金中のCr含有量で決まるが、同一Cr量で比較するとFe基合金（ステンレス鋼）よりもNi基合金の方が全般に優れた耐食性を示す。本供試合金の中ではNi基のAlloy 625が最高の耐食性を有する。
- (2) 50Ni-50Cr合金では、腐食形態のSEM像と反射電子組成像（BSE-Comp）をFig. 18に示したように、二相組織のうちCr-richの $\alpha'$  [Cr] 相に沿ってオキシクロリネーション反応に基づく選択的侵食の形で腐食が進行するため、これよりも低Crの $\gamma$ 相（Ni-Cr固溶体）はもとより通常のNi基合金と比較しても侵食深さがかえって増大する傾向にある。高純度Crでもこれと同じ理由により、腐食損傷量は高温域で増大する。したがつてFe基合金とNi基合金の双方とも、Crを中心とする有効な合金元素添加によって耐食性を保証することが必須であるが、高温側になるほどCrのみによる耐食性向上策ではリスクが増大する。ここに合金設計の妙味がある。
- (3) 多くの合金系において粒界腐食が問題となるが、とりわけステンレス鋼では粒界腐食感受性低減のための組成・組織制御が不可欠である。本系腐食環境で考えられる粒界腐食発生モデルをまとめてFig. 19に示す<sup>40)</sup>。Fig. 17における最大侵食深さ（最大粒界侵食深さも含め

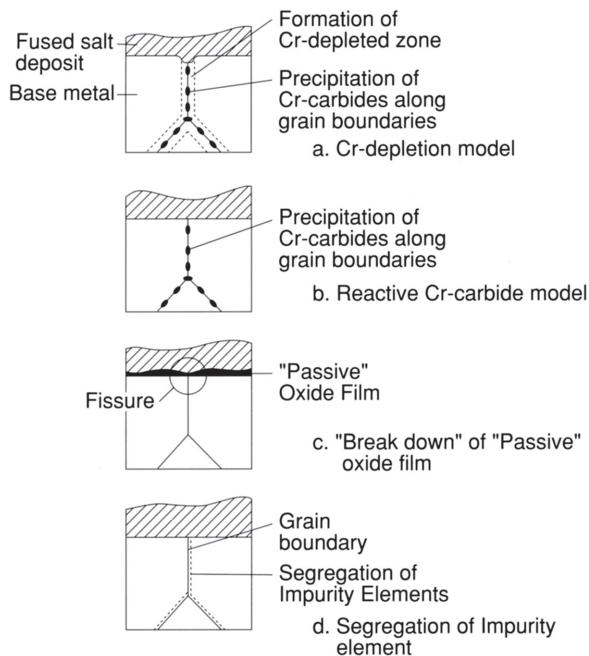


Fig. 19. Possible models for inducing the intergranular attack observed for austenitic steels and alloys in high-temperature corrosive environment with containing chloride compounds<sup>40)</sup>.

る) データをFe-Ni-Cr三元系の650°C等温状態図上にプロットして得られた等侵食深さ線図をFig. 20に示す<sup>39)</sup>。供試合金が状態図上の全組成域をカバーしていないので、これのみで即断することは危険であるが、当該温度域で優れた耐食性を発揮し得る耐熱合金の開発指針としては一応、Cr含有量が20~40%の範囲にあるNi-rich側のγ単相合金(図中の空白領域)とみなすことができる。温度が低下すれば当然、最適組成範囲は拡大できる。

以上のような基礎的研究成果に基づけば、過熱器管材料選択の基本的アプローチとしては、例えば400~450°Cクラスと500°Cクラスの過熱蒸気に對してそれぞれ以下のようになる。

- (1) 400~450°Cクラス過熱蒸気耐用
  - 1) 普通炭素鋼あるいは低合金鋼：ただし、腐食軽減のための徹底した環境制御が必須  
(ヨーロッパでの実績多い)
  - 2) ステンレス鋼のコストパフォーマンス：ただし、粒界腐食感受性の低減が必須
  - 3) 普通鋼表面へのコーティング等の適用：補修等への対応から現場施工性が重要
- (2) 500°Cクラス過熱蒸気耐用
  - 1) オーステナイト系ステンレス鋼からのグレードアップ：特にNiの增量と粒界腐食感受性の低減策が重要
  - 2) 高耐食性Ni基合金からのコストパフォーマンス
  - 3) ステンレス鋼表面への肉盛溶接、コーティング等の適用

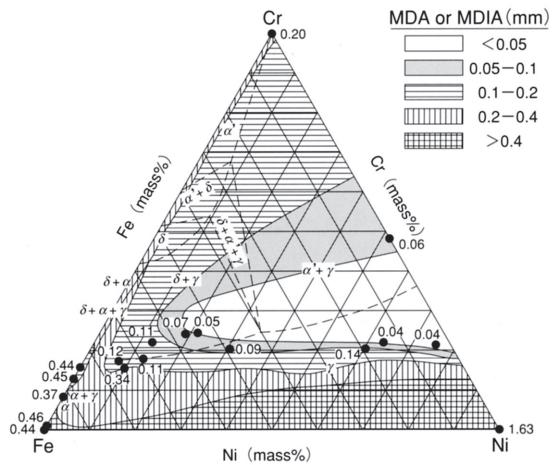


Fig. 20. Isocorrosion contour about the maximum depth of attack obtained from the actual furnace gas test at gaseous temperature ( $T_g$ ) 660°C in average for 96h, along with the isothermal Fe-Ni-Cr phase diagram<sup>39)</sup>.

埼玉東部などにおいて既に稼働している380~400°Cクラスの高温高圧型ボイラでは、3次と2次の過熱器にそれぞれSUS 310J1相当のHR 3CまたはSUS 310、SUS 309J2相当のHR 2Mが使用され、特に埼玉東部では3年以上経過した現在でも腐食減肉量が軽微で、健全な運用が確認されている<sup>41)</sup>。このような実績に基づいて判断する限り、当該蒸気条件耐用の過熱器合金として、上記ステンレス鋼よりもさらに低級の既存鋼種の適用、あるいは大幅なコスト低減を図った新合金システムの開発・導入が今後の検討課題になる。一方450°Cクラスまでの過熱蒸気に適用可能な合金として、欧米ではFe-Ni系のAlloy 825などの実績があるが、日本でも同系のHR 11NやHR 30Mが開発されている<sup>40,42)</sup>。また310系ステンレス鋼のHR 3Cをはじめ、QSX 3、QSX 5なども環境制御を誤らなければ適用性が十分にあることが、最近の東京都プロジェクト研究で検証されている<sup>43)</sup>。これらの400~450°Cクラス蒸気耐用として最近導入が進んでいる各種合金の主要組成をTable 5に示す。

これに対して、約500°C以上の高温域ではNi、Crを中心

Table 5. Various alloys proposed for superheater tube applicable for the 450°C class steam of the modern high-efficiency MSW power plant.

Item	Principal alloy chemistry (mass%)
SUS 310	Fe-25Cr-20Ni
HR 3C(SUS 310J1)* (SUS 310J2)*	Fe-25Cr-20Ni-0.4Nb-N
QSX 5*	Fe-22Cr-25Ni-1.5Mo-0.15Nb-N-low C
QSX 3*	Fe-25Cr-23Ni-3Si-1.2Mo-Nb-N-low C
HR 2M(SUS 309J2)*	Fe-22Cr-14Ni-1.5Mo-N-low C
Alloy 825	Fe-42Ni-22Cr-3Mo-3Cu-0.8Ti
HR 11N*	Fe-40Ni-28.5Cr-1Mo-N-low C
HR 30M*	Fe-30Ni-28.5Cr-1Mo-N-low C

\* Steels newly developed in Japan

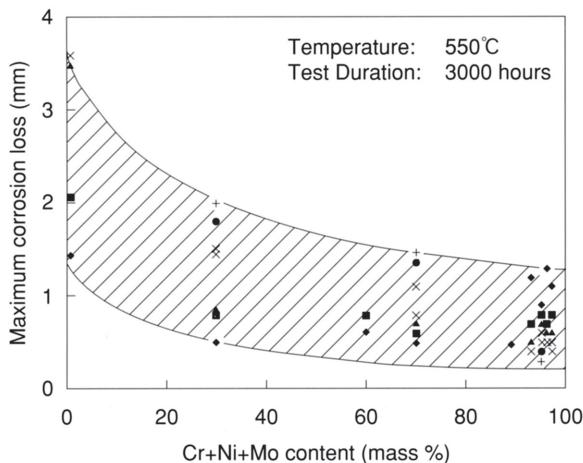


Fig. 21. Effect of alloy composition on the maximum corrosion loss of various alloy probes in the exposure test of actually operating MSW incinerators. Different symbols of points indicate the data from four cities of incineration plants<sup>44)</sup>.

とした相当程度の高合金化が避けられない。NEDOプロジェクトにおける実炉曝露試験結果(3,000h)等によれば、約550°C以上での過熱器管の耐食性は合金中の[Cr+Ni]量の増加につれて単調に向上することが確認されている<sup>44,45)</sup>。さらに、Ni基合金のAlloy 625(Ni-21Cr-9Mo-4Nb-3.5Fe)、Alloy C22(Ni-22Cr-13Mo-3W-2.5Co-4Fe)の場合のようにMoの適量添加も有効であり、Fig. 21に示したように[Cr+Ni+Mo]総量の増加に伴い耐食性が相当向上することが見出されている<sup>44,46)</sup>。筆者らの研究によれば<sup>47)</sup>、Moは過度に添加しない限り、当該腐食環境で問題となる塩化反応に対して基本的に不活性であり、むしろ損傷劣化を受けたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護皮膜が再生修復できるまでの間、Cl<sup>-</sup>を主体とした腐食性成分の合金内部への侵入を阻止する作用をMo-richの合金表面(反応界面)が果たすものとみられる。ただし、例えばMoCl<sub>5</sub>のように一部のMo塩化物は揮発性が高いので<sup>48)</sup>、これが生成されるような条件下ではMo添加がかえって有害になる危険性もある。

このような合金元素の効果に関しては、腐食メカニズムと密接に関連し、とりわけCrとMoの果たす役割は本質的に異なると考えられるので、反応界面での熱平衡なども考慮して微視的観点から今後さらに十分究明する必要がある。とくに、本系腐食環境中で優れた耐食性を発揮する新鋼種の基準化を目指した提案が材料メーカー各社から近年相次いでいるが、その根拠となる耐食性改善メカニズムの解明を可能とするための研究基盤整備もまた重要な課題である。

一方、過熱器管への適用を目指した肉盛溶接や溶射等のコーティングの適用性評価研究もNEDOプロジェクトを中心に行なわれており<sup>49,50)</sup>、二重管の採用と併せて今後の実用化研究が期待される。このうち、溶射コーティングにおけるプロセッシングや後熱処理条件などに依存したコーティ

ング層の性状や欠陥等の相違が耐食性やコーティングの損傷劣化挙動に重大な影響を及ぼすことが最近明らかにされつつあり<sup>50)</sup>、例え減圧プラズマ溶射(LPPS)や高速フレーム溶射(HVOF)のように緻密なコーティング層を形成できるコーティングプロセッシングの適用と微視組織の最適化制御が必須である。また、このようなコーティングシステムの信頼性保証のためには、さらに実機に近い環境条件下で長時間の耐久性評価が重要である。

### 3. 次世代型廃棄物処理技術と課題

従来のような燃焼方式によらない高度な廃棄物処理技術に関する研究開発が現在活発に展開されている。これは基本的に廃棄物の熱分解とガス化溶融の2段階の過程からなるが、従来型の廃棄物焼却では避けられなかつた残灰の処理が不要になるだけでなく、熱分解過程で得られる金属やガレキ類からガス化溶融過程で生ずるスラグのリユース・リサイクルまでをも含め、廃棄物から最大限のマテリアルならびにサーマルリカバリーを可能とするシステムである。現在までに開発導入が進んでいる主要な3種類のシステムフローをFigs. 22~24に示す。誌面の都合により個々のシステムに関する紹介は割愛するが<sup>8,51,52)</sup>、以下のような共通的特長がある。

- (1) 各種廃棄物の熱分解温度はFig. 25に示すように概ね350~500°Cの範囲にあり<sup>51)</sup>、特に熱分解型によれば基本的に空気を遮断した低酸素雰囲気中で熱分解されるので、Fe, CuはもとよりAlも溶融や著しい酸化を避けることができ、高品位の金属回収が可能である。
- (2) 热分解ガスと微粉体の熱分解炭素(char)の燃焼溶融は、廃棄物やRDFからの固体燃焼に比べて制御が容易で、しかも低空気比燃焼が可能なため、排ガス処理量が大幅に削減できる。
- (3) 热分解過程で大半の金属成分が回収されるので、ダイオキシン類のDe Novo合成において触媒作用を果たすダスト中の金属成分濃度を大幅に低減でき、ダイオキシン類の発生量を概ね0.01~0.02 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>レベルまで抑制可能である。
- (4) 灰分の溶融により残灰の減容化率が向上できる(廃棄物からの減容化率1/200程度)うえ、微量重金属類の安定化も可能なため、急冷固化スラグは土木建築資材などに再利用できる。
- (5) 約1300°C以上の高温ガス化溶融過程からの高温廃熱の利用により高効率発電が可能で、高度なサーマルリサイクルが期待できる。さらに可燃性熱分解ガスの利用によるガスタービンやガスエンジンの運転、加圧ガス化プロセス利用によるケミカルリサイクル(アンモニア合成やメタノール合成など)も可能である<sup>52,53)</sup>。

Fig. 22の直接ガス化溶融システムでは、燃料としてのコ

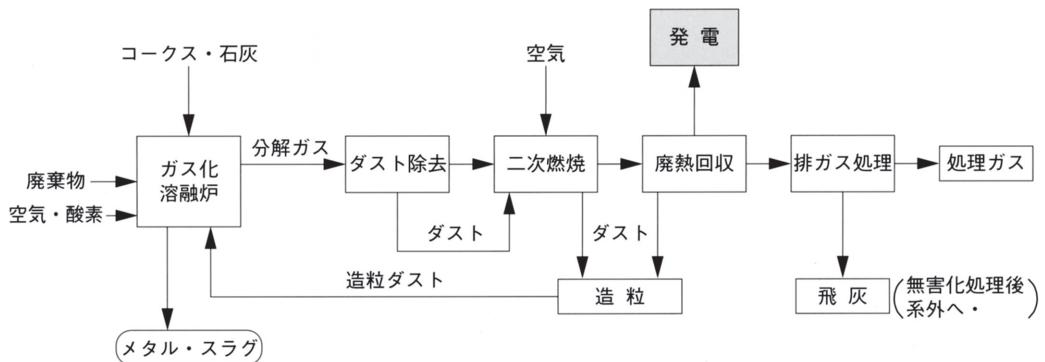


Fig. 22. Flow of the direct waste gasification and melting system.

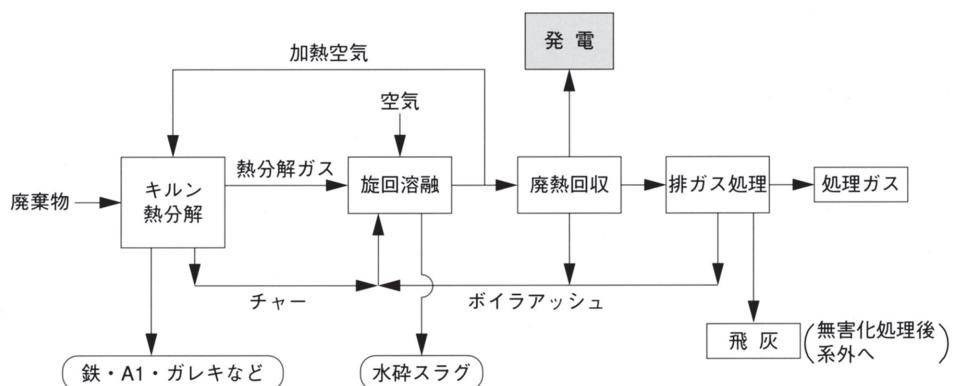


Fig. 23. Flow of the rotary kiln type waste gasification and ash melting system.

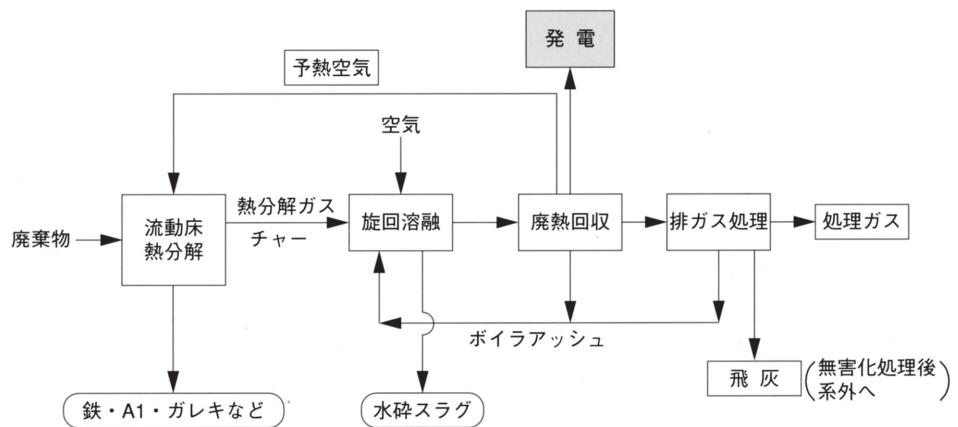


Fig. 24. Flow of the fluidized bed type waste gasification and ash melting system.

ークスと塩基度調整剤としての石灰石が必要となる。また Fig. 23のロータリーキルン方式熱分解型では、開発元のドイツのメーカーで当初、灯油またはLNGの外部燃料により熱分解ドラムを加熱していたが、技術導入した日本企業の技術開発により廃熱回収過程からの予熱空気を利用した加熱方式に改良されたため、外部燃料は起動時以外は基本的

に不要である。

熱分解型ガス化溶融プラントから期待できるマテリアルリサイクルの例をFig. 26に示す。

このような次世代型ガス化溶融プラントは現在、性能保証に関する実証段階にあるものが多いが、一部にはすでに一般廃棄物や産業廃棄物の処理施設として地方都市部で稼

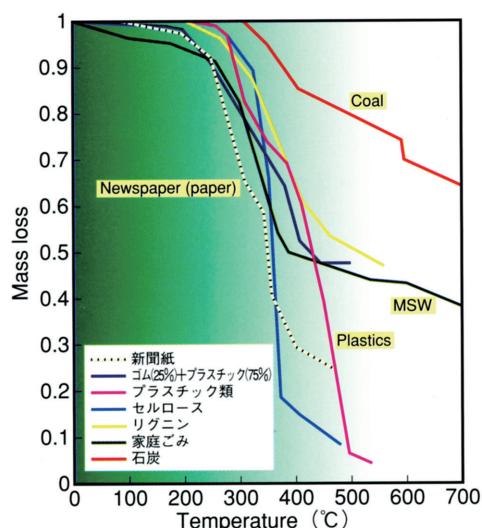


Fig. 25. Temperature dependence of thermal decomposition for different sorts of materials together with MSW in terms of mass loss<sup>51)</sup>.

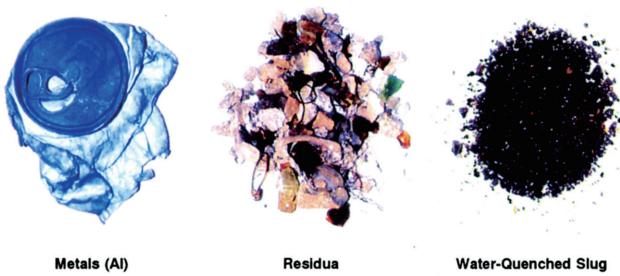


Fig. 26. Different kinds of materials recovered from MSW by the FB type waste gasification and ash melting plant.

働開始あるいは建設段階を迎えていた。現在の検討項目は主に、廃棄物の安定処理とダイオキシン類を中心とした有害物質の排出濃度のチェック、および固化スラグの安定性評価と再利用化を中心とするマテリアルリサイクル技術開発などであり、これまで厚生省等のガイドラインに沿って概ね良好な結果が得られている。

しかし、本系システムに関する我が国での技術開発は緒についたばかりであり、以下に示すようなクリアすべき多くの技術課題がある<sup>54)</sup>。

- (1) 廃棄物リサイクルの普及に伴う発熱量の頭打ち傾向により、一般廃棄物から得られる熱分解ガスの発熱量が自燃のみによるガス化溶融に十分なレベルにあるか。
- (2) ガス爆発等に対する安全対策は十分か。
- (3) 熱分解型プラントではガス化溶融温度が当初の約1400°Cよりも相当低減され、1300~1350°C程度で十分なことが判明しつつあり、溶融炉構造部材（耐火性セラミックス）の耐久性の面からも好ましいが、果たして部材の耐用寿命はどの程度か見込めるか。また、一般廃棄物処理施設として重要な長期連続運転（最低

半年以上は必要）はどの程度可能か。

- (4) ガス化溶融温度との関連で、スラグの性状や再利用に際して要求される物性値はどの程度安定して条件を満たせるか。また、その化学的安定性（特に安全性）は十分か。
- (5) その他、廃棄物の質や量との関連で、熱分解炉やガス化溶融炉の適正規模など。

さらに、サーマルリサイクルの局面に関して現在提案されている蒸気条件は400°C~40ataクラスのものが大半であり、同一蒸気条件の従来型燃焼方式に比べて送電端効率では格段に改善できるものの、やはり30%以上の発電効率を達成すべく、450°C以上の蒸気利用を図るための技術研究開発が今後必要になると考えられる<sup>7)</sup>。ただしこれに先立って、ボイラ領域の環境条件の把握が急務であることはいうまでもない。いずれにせよ、本系プラント高温部材の腐食損傷問題が表面化する時期はそれほど遠くない。

#### 4. おわりに

まさに20世紀末の現段階に至り、ようやく次世代を見通せる合理的廃棄物処理技術が台頭してきたが、これの確立を待つ猶予もなくダイオキシン類をはじめとする環境リスク物質からのインパクトに対する早急な対応が現在求められている。当分の間は、従来型の廃棄物焼却プラントの性能改善と適正な運用により安全な廃棄物ならびに灰の処理と効率的なサーマルリサイクルを展開する必要があるが、これと平行して次世代型のガス化溶融システムを中心とする、いわゆるゼロエミッションシステムの早期確立を目指した技術開発を推進する必要がある。本稿で紹介した熱分解型ガス化溶融プラントでは例えば、近隣の従来型焼却プラントから発生する焼却残灰の最終処理・資源化プラントとしての機能も果たせるので、過渡的措置としてこれら両世代の技術が協調できるように法規制や地域住民のコンセンサスづくりなど廃棄物に関するソフトウエアの整備もまた重要な課題である。

廃棄物処理に関する技術研究開発は、当面のエネルギー資源-地球環境-経済成長からなるトリレンマ問題を解決し得る切り札的存在となるばかりでなく、21世紀における安全・安心社会を支える基盤技術と位置づけられるに違いないが、その中で材料研究の果たす役割は決して小さくない。

（一部許諾を得て、腐食防食協会第19回技術セミナー資料から転載・加筆）

#### 文 献

- 1) 平岡正勝：廃棄物学会誌, 8(1997), 265.
- 2) 吉葉正行：日本機械学会誌, 96(1993), 319.
- 3) 吉葉正行：学振123委研究報告, 36(1995), 37.

- 4) 吉葉正行：学振123委研究報告, 38(1997), 319.

5) 吉葉正行：までりあ(日本金属学会会報), 38(1999), 203.

6) 石川禎昭：プラスピア, No. 102 (1998), 33.

7) 小川紀一郎：腐食防食協会第45回材料と環境討論会講演集, (1998), 19.

8) 谷川 昇：廃棄物学会誌, 9(1998), 470.

9) Y. Kawahara and M. Kira: Corrosion, 53(1997), 241.

10) 吉葉正行：電気化学便覧(第5版), 丸善, 編集中.

11) 通産省資源エネルギー庁公益事業部電力技術課資料, (1998)

12) NEDO : 廃棄物発電導入基本マニュアル, (1996), 2, 5.

13) V. K. Fassler, H. Leib and H. Spahn: Mitteilungen der VGB, 48(1968), 126.

14) 吉葉正行：日本ガスタービン学会誌, 25(1997), No.97, 57.

15) D. A. Vaughan, H. H. Krause and W. K. Boyd: Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases, ed. by R. W. Bryers, Hemisphere Publ., (1978), 473.

16) H. H. Krause: High Temperature Corrosion in Energy Systems, ed. by M. F. Rothman, TMS-AIME, (1985), 83.

17) 廃棄物研究財団：焼却処理施設におけるエネルギー転換推進研究(WI 21CP)平成4年度報告書, (1993), 23.

18) P. I. Daniel et al.: Corrosion/87, Paper No. 400, NACE, (1987).

19) H. H. Krause: Corrosion/87, Paper No. 401, NACE, (1987).

20) G. Y. Lai: High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM Int'l, (1990), 158.

21) 川原雄三, 吉良雅治：材料と環境, 46(1997), 8; Quoted from E. K. Akopov and A. G. Bergman: Zhur. Neorg. Khim., 4(1959), 1655.

22) 占部武生, 本田 正：廃棄物学会第1回研究発表会講演論文集, (1990), 265.

23) 川原雄三：腐食防食協会第42回腐食防食討論会講演集, (1995), 125.

24) 能谷博之, 宇野 晋, 吉葉正行：タクマ技報, 4(1996), 35.

25) 川原雄三：文献7), 5.

26) G. Sorell: Mat. at High Temperatures, 14(1997), 137.

27) 笠岡成光, 阪田祐作, 白田真久：日本化学会誌, No. 11 (1977), 1728.

28) 高橋幸男, 塚上八十治：学振123委研究報告, 36(1995), 49.

29) N. Otsuka et al.: Corrosion/95, Paper No. 565, NACE, (1995).

30) 湯川憲一：材料と環境, 46(1997), 3.

31) 高橋幸男, 塚上八十治：腐食防食協会第41回腐食防食討論会講演集

32) M. Yoshida, H. Notani, S. Uno and N. Hirayama: Proc. 13th Int'l. Corrosion Conf., ACA, (1996), 1384.

33) 原田良夫, 石橋康正：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 35(1996), No. 191, Part 2, 27.

34) 福田祐治：文献7), 9.

35) 東京都清掃局：高効率発電材料検討委員会資料, (1998-12).

36) 廃棄物研究財団：文献17), 52.

37) 清水 勉, 北川貴宏, 吉葉正行：クボタ技報, No. 29 (1995), 162.

38) 楠 孝, 伊原義尚：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 37(1998), No. 207, Part 6, 19.

39) 吉葉正行, 高杉信也, 基 昭夫, 占部武生：材料とプロセス(CAMP-ISIJ), 日本鉄鋼協会, 7(1994), 698.

40) N. Otsuka et al. : Corrosion/94, Paper No. 401, NACE, (1994).

41) 遠山一廣, 吉田卓史, 芦刈貞了, 伊東祐宣, 友野 裕, 山田勝弘：日立造船技報, 59(1999), 294.

42) N. Otsuka et al.: Proc. Congress Stainless Steels '96, Verein Deutscher Eisenhuettenleute (VDEh), German Iron and Steel Inst., (1996), 192.

43) 東京都清掃局：高効率発電材料共同研究分析委託報告書, (1997), 24.

44) NEDO : 高効率廃棄物発電技術開発 平成7年度報告書, (1996), 120, 121.

45) G. A. Whitlow, P. J. Gallagher and S. Y. Lee: Corrosion/89, Paper No. 204, NACE, (1989).

46) Y. Kawahara, M. Nakamura, H. Tsuboi and K. Yukawa: Corrosion/97, Paper No. 165, NACE, (1997).

47) 吉葉正行, 高杉信也：文献31), 305.

48) J. J. Barnes : Corrosion/96, Paper No. 446, NACE, (1996).

49) NEDO : 高効率廃棄物発電技術開発 平成8年度報告書, (1997), 43, 212.

50) 吉葉正行, 島田健吾, 清水 勉：文献7), 29.

51) 鮎川大祐：燃料及燃焼, 63(1996), 491.

52) 大下孝裕：化学装置, (1997-1), 87.

53) 藤村宏幸：高温学会誌, 24(1998), 283.

54) 石川禎昭：プラスピア, No. 103 (1998), 21.