

技術論文



Technical Paper

下水汚泥炭化炉模擬環境における SUS310S の高温腐食に及ぼす NaCl, Na₂SO₄ の影響

高林宏之*, 植田茂紀*

Influences of NaCl and Na₂SO₄ contents on high temperature corrosion behavior of SUS310S in model atmospheres of sewage sludge carbonization furnace

Hiroyuki Takabayashi and Shigeki Ueta

Synopsis

A carbonizing system of sewage sludge is attracting attention, because the carbonized sludge may have a large potential as biomass fuel for boilers owing to its high calorific value. The system consists of three processes which are dewatering, drying and carbonizing process. Among the systems, materials in the carbonizing process are exposed in severe hot corrosion atmosphere up to 1123 K, which contains of toxic gas and ash with Cl and S produced from the sewage sludge. The containing levels of Cl and S in the sewage sludge, which exist as NaCl and Na₂SO₄ mainly, depend on the regions where the sewage sludge is born. Namely, the hot corrosion damage of the usage materials varies from one region to another even though the same materials are used.

Therefore, in order to ensure the phenomenon systematically, the influences of NaCl and Na₂SO₄ on the hot corrosion resistance of SUS310S used as general structural material for the carbonizing furnace have been investigated by immersion test into mixed ash of actual sludge and reagent salts. Consequently, the following results were obtained.

- The similar hot corrosion damage in the carbonizing furnace could be realized by the immersion test.
- Increment of NaCl in sludge accelerated the hot corrosion damage. That is, in the region where sewage sludge contains high level of NaCl, egregious hot corrosion risk should be taken care of.
- On the other hand, the influence of increasing Na₂SO₄ on the hot corrosion behavior was much lower than that of NaCl. However, since the increasing of Na₂SO₄ affects the grain boundary corrosion, it was also undesirable.

1. 緒言

近年、地球環境および化石燃料資源の保護に対し法的措置がとられるようになり、先進諸国を筆頭に、各産業界において省エネ、排ガス制御、資源再利用に関する技術分野の研究開発が盛んになっている。その中で、下水汚泥炭化システム^{1), 2)}は、従来埋め立て廃棄処分して

いた下水汚泥を、新たな用途の資源として利用するための処理システムである。この下水汚泥炭化システムにより生成される炭化物（以下、炭化汚泥と呼ぶ）は、様々な用途への適用が可能であり、例えば土壌改良材、融雪材、脱水助剤、脱臭材、コンポスト用資材、固形燃料などが考えられている。特に炭化汚泥は燃焼効率が高く安定して供給できることから、発電用ボイラー補助燃料として注目されている。下水汚泥炭化システムは、脱水

2012年6月12日受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

工程，乾燥工程にて下水汚泥の含有水分を減らし，最終的に炭化炉にて炭化汚泥を生成する．この際，炭化炉内の金属は炉内温度が最高 1123 K になる上，下水汚泥中に含まれる塩素 (Cl) や硫黄 (S) で構成される NaCl, Na₂SO₄ による高温腐食を受ける．また，その NaCl, Na₂SO₄ 含有量は地域性があり，下水汚泥炭化システムの設置場所毎に損傷状況も異なる．

そこで本研究では，炉内部品材料として一般的に使用されるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S (Fe-25Cr-20Ni-0.05C/ 単位 :mass%) について，JIS Z2293 塩埋没法を用いて炭化炉中の腐食環境を模擬した評価方法を検討するとともに，炭化炉内環境下における下水汚泥に含まれる NaCl, Na₂SO₄ の影響を調査した．

2. 実操業設備環境下での腐食状況と汚泥の地域性

ある地域の実操業設備の炭化炉内壁に取り付けた SUS310S 板の 1 ヶ月稼働後の損傷状況の外観を Fig. 1 に示す．高温腐食による損耗が見た目にも明らかである．さらにこのサンプルの表層断面の電子線マイクロアナライザー (EPMA: Electron Probe Micro Analyzer) による分析結果を Fig. 2 に示す．EPMA の結果から，S の粒界腐食による内部腐食の進行が認められる．この S 成分は下水汚泥に含まれていたものであると推定されている．成分は前述のように一定ではなく，すなわち Fig. 3 に示すように，下水汚泥に含まれる Cl, S 量は地域によって異なる．そのため，材料の高温腐食挙動も地域性

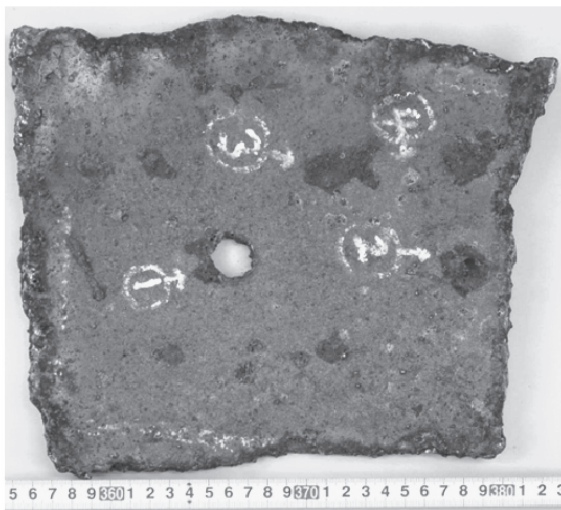


Fig. 1. Corrosion damage of SUS310S under environment (at 1123 K).

が生じると考えられるが，様々な地域の汚泥を用いた腐食試験は現実的に困難である．そこで，本研究では，次項で述べるような試薬により NaCl, Na₂SO₄ 量を系統的

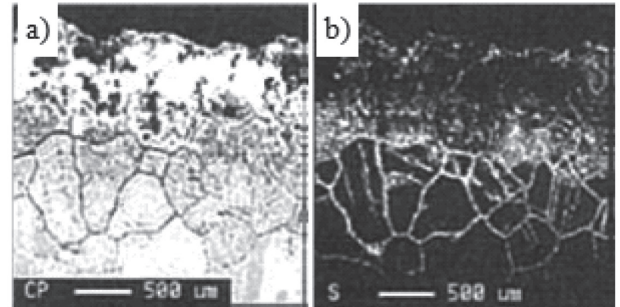


Fig. 2. Cross-section of SUS310S under simulated environment (at 1123 K).

- a) Back scattered image,
- b) Sulfide distribution image

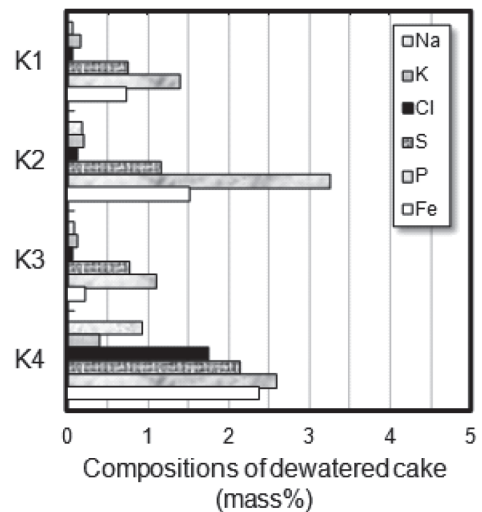


Fig. 3. Compositions of dewatered cake in typical four area K1, K2, K3, and K4.

に変化させる方法で試験を行った．

3. 実験方法

3. 1 供試材

供試材は市販の SUS310S を用い，厚さ 3 mm，幅 15 mm，長さ 25 mm の板状試験片を作製した．試験片表面は研磨紙 #320 にて粗さを揃えた．

3. 2 試験方法

試験方法および条件は、JIS Z 2293 の塩埋没法³⁾に準拠し、塩材質のみ変更した。本研究では実環境を極力模擬するため、試験におけるベースの塩材質として NaCl, Na₂SO₄ 量の最も少ない K1 地域の下水汚泥の脱水ケーキを使用した。K1 地域の脱水ケーキ成分の詳細を Table 1 に示す。また、塩材質 A は脱水ケーキのみであり、B, C, D は異なる NaCl, Na₂SO₄ 量になるように、K1 地域の脱水ケーキに試薬 NaCl, Na₂SO₄ を添加・混合した塩材質である。試験水準として選定した NaCl, Na₂SO₄ 量の位置付けを Fig. 4 に示す。

Table 1. Compositions dewatered cake.

Item	Unit	Dewatered cake
Calorific value	MJ/kg (dry)	18.60
	kcal/kg (dry)	4440
Water value	mass%	77.43
combustible content	mass% (dry)	82.55
Na	mass% (dry)	0.06
K	mass% (dry)	0.15
Cl	mass% (dry)	0.06
S	mass% (dry)	0.75
P	mass% (dry)	1.39
Fe	mass% (dry)	0.73
Others	mass% (dry)	14.31

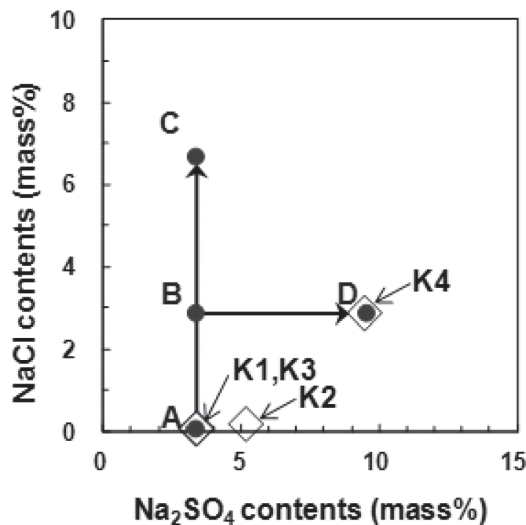


Fig. 4. Compositions of NaCl and Na₂SO₄ in the experimental salts with dewatered cake.

次いで、Fig. 5 に示すように JIS 法と同様に、まず塩の半分を坩堝に入れ、その上に試験片を乗せ、さらに残り半分の塩を被せて、試験片が塩に包まれるようにした。坩堝は蓋を被せ、実環境に近い蒸し焼きの状態となるようにした。塩材質 D は K4 地域を模擬しており、Fig. 2 で示した K4 地域の腐食損傷形態との整合性判断に供した。なお、試験は 1123 K で 72k sec 保持後、試験前の試験片重量から試験後に酸化スケール除去後の試験片重量を引いた値を腐食減量として評価した。また、各条件毎に試験片を 3 個ずつ製作し、内 2 個を腐食減量測定に、残り 1 個を光学顕微鏡観察あるいは EPMA による断面の腐食状況調査に供した。断面の腐食状況調査は、Fig. 6 に示したように試験片中央部の表層断面にて実施した。なお、それぞれの試薬単体の融点は、NaCl : 1074 K⁴⁾、Na₂SO₄ : 1157 K⁵⁾ である。

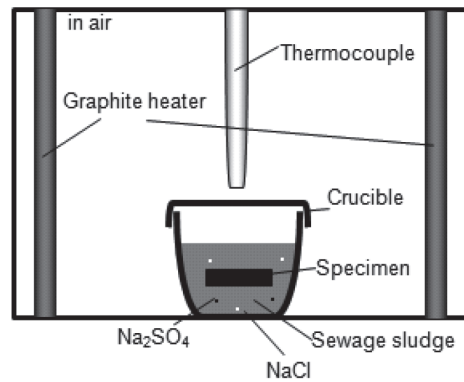


Fig. 5. Schematic drawing of high temperature corrosion test.

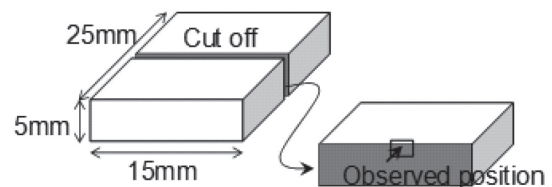


Fig. 6. Schematic drawing observed position of optical microscope and EPMA.

4. 結果および考察

4. 1 ベース条件の脱水ケーキのみの場合

K1 地域の脱水ケーキのみの塩材質 A において、温度 1173 K にて 72 ks 保持した直後の SUS310S 試験片の外観写真を Fig. 7 に示す。外観上、表面の変質が認められる。さらに腐食状況を確認するため、試験片の表層断面組織の EPMA を実施した結果を Fig. 8 に示す。これより K1 地域の汚泥のみでは、試料表面に数 μm 酸化層の存在が認められる程度で、粒界腐食は生じていない。

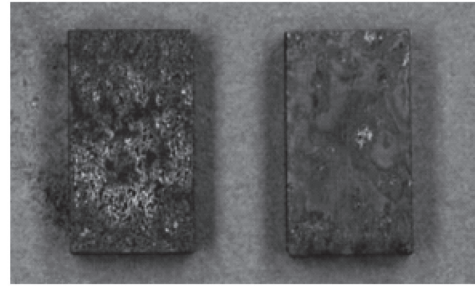


Fig. 7. Appearance of specimens under condition A after air corrosion test at 1123 K for 72 ks.

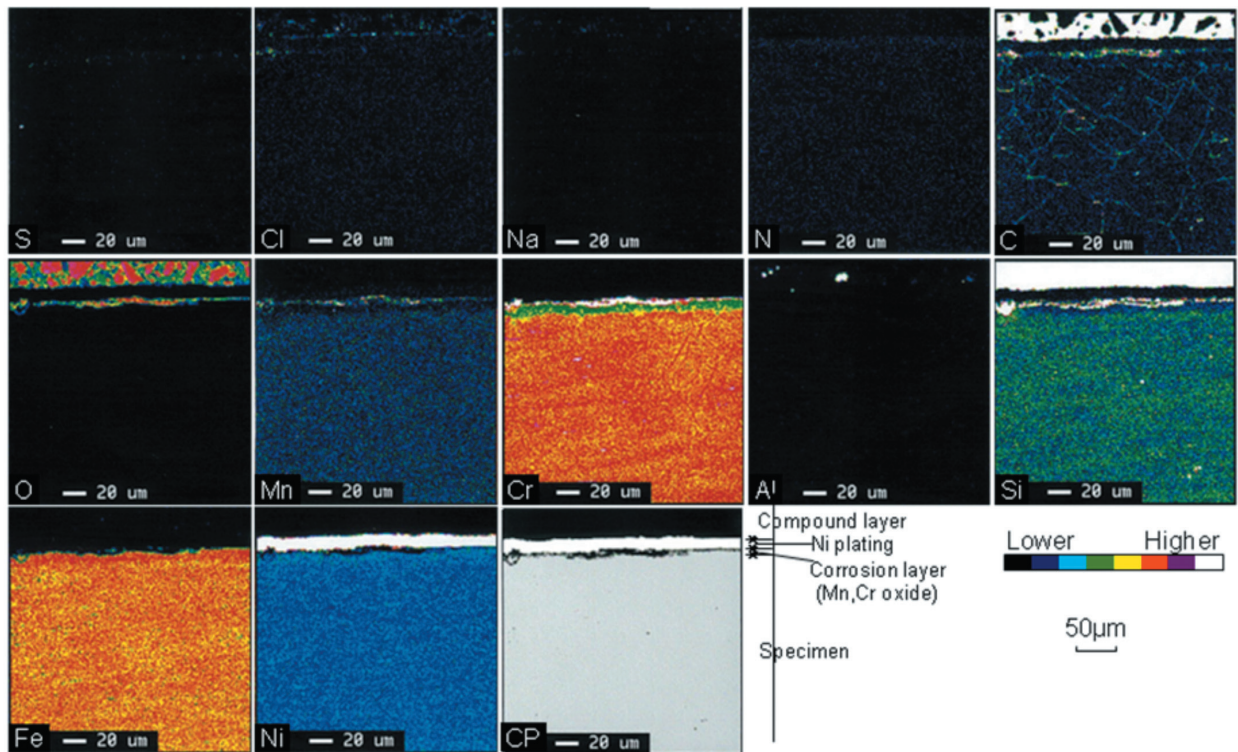


Fig. 8. Cross-sectional EPMA of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks with reagent salt A.

4. 2 腐食減量におよぼすNaClの影響

前記同様に塩材質の NaCl 量変化に対して、温度 1173 K にて 72 ks 保持する腐食試験後の腐食減量を Fig. 9 に示す。腐食試験後の試験片表層断面のマイクロ組織写真を Fig. 10 に示す。Fig. 9 より塩材質中の NaCl の増加による急激な腐食深さの増加が認められる。また、Fig. 10 より NaCl の増加に対していずれも全面腐食型であり、

その深さが増すこと、最も NaCl 量の多い塩材質 C では、多数の空孔を内包する不均一厚さの外部腐食層が形成されていることが分かる。

次に、最も NaCl 量の多い塩材質 C の条件における試験片表面の断面 EPMA 結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 より塩材質 C による腐食形態は、三層構造の外部腐食と二層構造の内部腐食からなる。外部腐食の最外層には 1 μm 厚さの比較的連続性のある Mn 酸化物層、次いで

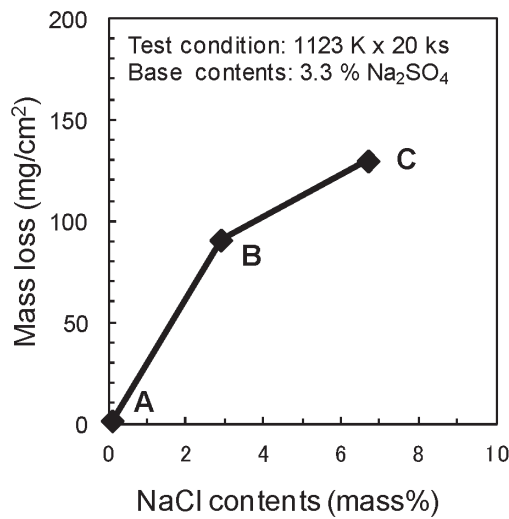


Fig. 9. Effect of NaCl contents on mass loss after corrosion test at 1123 K for 72 ks.

第二層には 290 μ m 厚さの Fe 酸化層, 最後に第三層として 240 ~ 380 μ m 厚さの Al 酸化物を内包した Cr 酸化層が存在する. また, 内部腐食は, 第一層が 190 μ m 深さの Ni, Si 濃化層, 次いで第二層が 650 μ m 深さまで Fe, Ni 濃化層となっている. 外部腐食と内部腐食の境界に当たる試料最表面には Na の濃化が認められ, Cl, S は Na 濃化部近傍を極大に内外腐食層内に存在が認められる. 従って, 腐食形態および腐食減量の増加への Cl, S の関与が認められる. 特に Cl は試料の最深部まで存在が認められ, NaCl 量の増加により内部腐食の形態が, 酸化から塩化に推移しているものと考えられる.

これより下水污泥中の NaCl 量の増加は, 腐食減量を著しく増大させるとともに, 内部腐食形態の変化をもたらすことが明確となった.

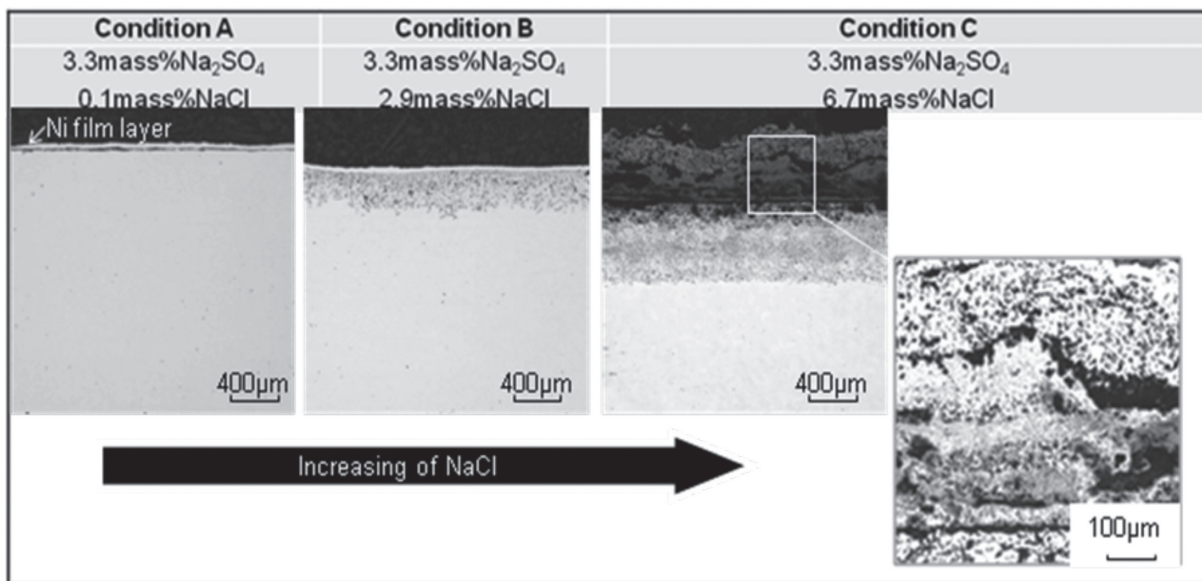


Fig. 10. Cross-section optical micrographs of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks.

4. 3 腐食減量に及ぼす Na₂SO₄ の影響

Na₂SO₄ の影響を評価するため塩材質 B, D の順に Na₂SO₄ 量を増やした際の腐食減量を Fig. 12 に示す. また, 試験片中央部の断面ミクロ組織写真を Fig. 13 に示す. Fig. 12 より, Na₂SO₄ 量の増加とともに腐食減量は増加する傾向にあるが, 添加量 1 mass% 辺りの腐食減量は NaCl 添加よりも小さい. しかし Fig. 13 の断面ミク

ロ組織を見ると, Na₂SO₄ の増加に伴い内部腐食の形態が NaCl 増加時に認められた均一深さの全面腐食ではなく, 粒界が優先的に腐食される形態に推移していることが分かる. また, Na₂SO₄ を最も増やした塩材質 D では外部腐食と内部腐食の境界部に空洞が認められ, その直下部で顕著な粒界腐食の進行が認められる. 従って, 最も Na₂SO₄ 量の多い塩材質 D では, ガス腐食の他, 熔融塩腐食の付与も示唆される.

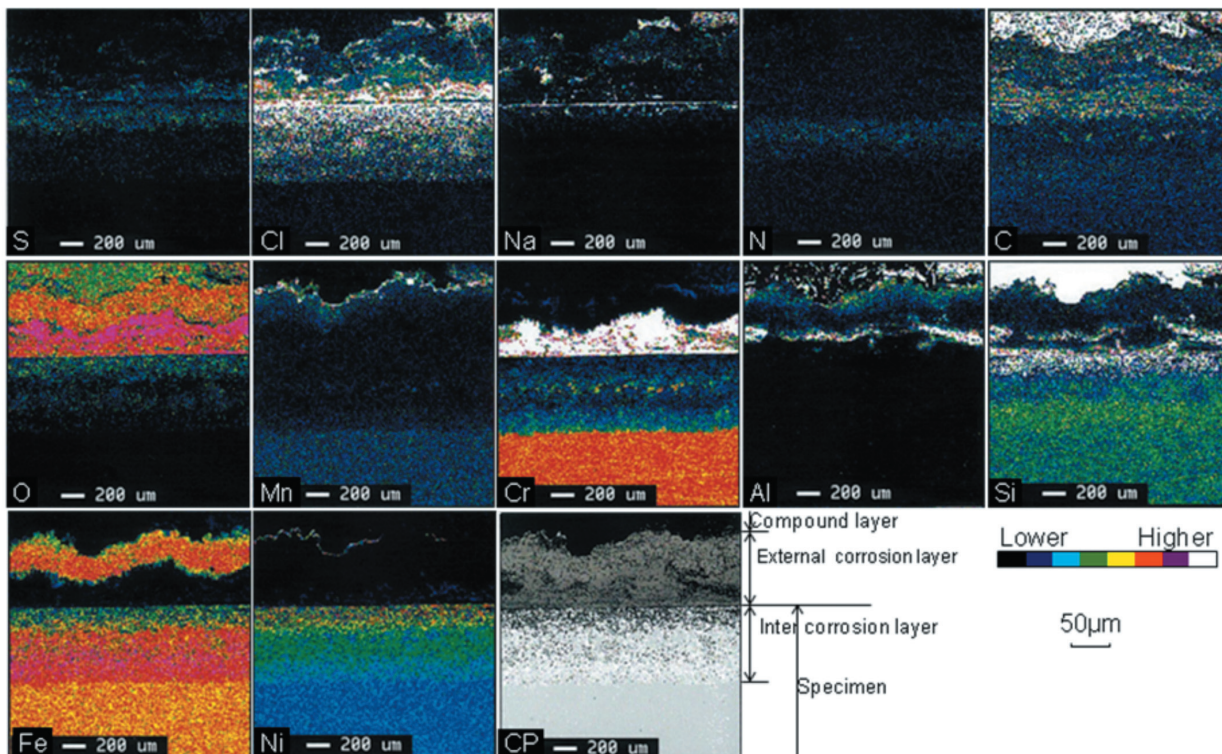


Fig. 11. Cross-sectional EPMA of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks with reagent salt C.

次に腐食層の断面 EPMA 結果を Fig. 14, 15 に示す。Fig. 14 のように Na_2SO_4 の少ない塩材質 B の場合条, NaCl , Na_2SO_4 の影響は少なく, また内部腐食は Cr , Si 系酸化物を内包する Ni が濃化した単一層構造を成していることが分かる。他方, Na_2SO_4 を増量した塩材質 D は, Fig. 15 の結果から, 三層構造の外部腐食と二層構造の内部腐食から成ることが分かる。外部腐食の層構造は Fig. 11 に示した最も NaCl 量の多い塩材質 C の結果と同様であるが, 内部腐食層はその構成が異なる。内部腐食は第一層が $100 \mu\text{m}$ 深さの Ni , Si 濃化層, 次いで第二層は粒界腐食層で, 最も深い場所で $810 \mu\text{m}$ 深さに達している。

これより下水汚泥中の Na_2SO_4 量の増加は, HCl 程ではないが腐食減量を増大させ, 局所的な粒界腐食を助長する。また, Na_2SO_4 を最も増やした塩材質 D の条件は, Fig. 2 と同様な粒界腐食が認められ, 同 Na_2SO_4 , 同 NaCl 量の条件である K4 地域の腐食形態を概ね模擬出来ていることが明確となった。

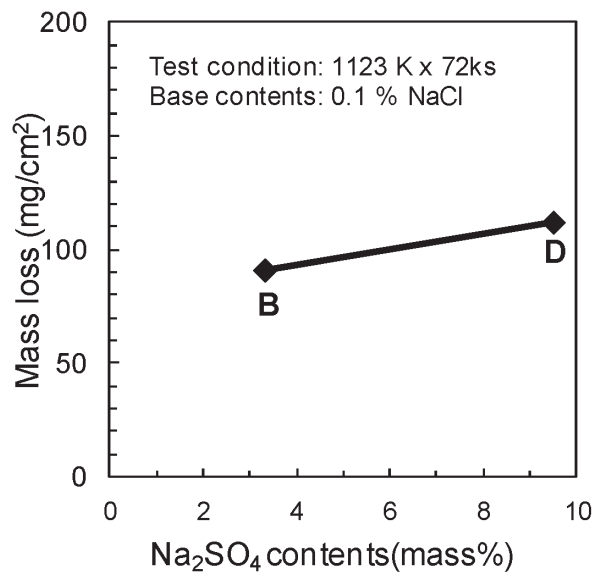


Fig. 12. Effect of Na_2SO_4 contents on mass loss after corrosion test at 1123K for 72 ks.

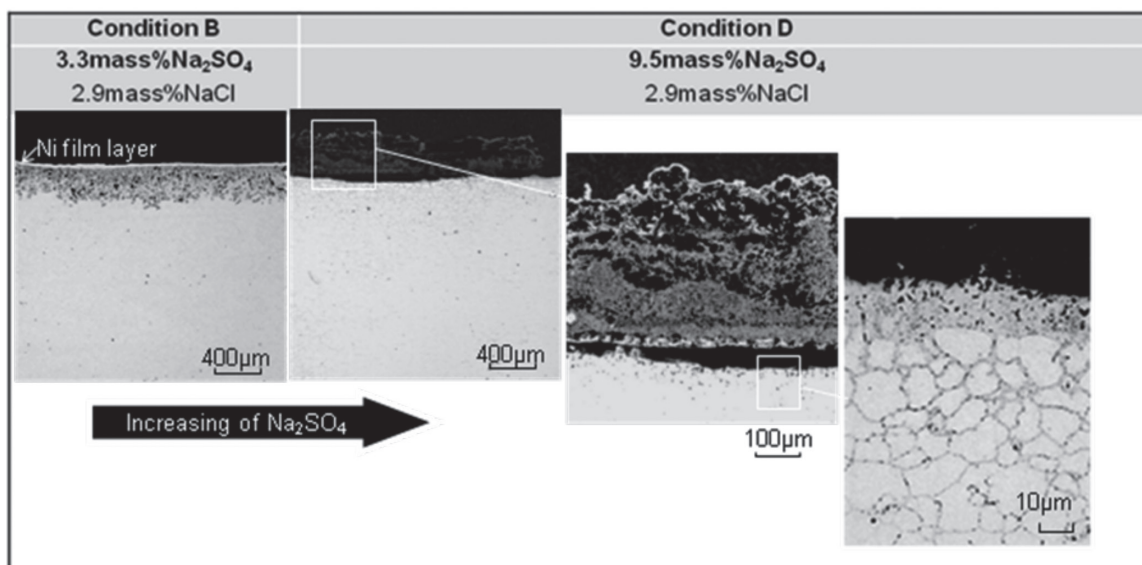


Fig. 13. Cross-section optical micrographs of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks.

以上より、下水污泥炭化炉中の SUS310S の腐食形態に及ぼす NaCl と Na₂SO₄ の影響を模式図にて整理すると Fig. 16 のようになる。実環境の下水污泥炭化炉中の成分範囲に相当する本件試験条件においても、NaCl, Na₂SO₄ 量によって腐食損傷形態が大きく異なり、NaCl 量の増加による腐食減量の著しい増加と、Na₂SO₄ による局所的な粒界腐食という 2 種類の損傷形態を考慮する必要があることが明確となった。

5. 結 言

- (1) 塩埋没法をベースに塩材質として脱水ケーキと試葉を用いた試験方法にて、実際の腐食環境に近い腐食形態を得ることができた。
- (2) 1123 Kにおいて、NaCl添加量増加により腐食減量が著しく増加することが明らかとなった。

(3) すなわち、NaClが含まれる可能性が高い地域の污泥の場合、SUS310Sでは著しい高温腐食が進行する懸念がある。

(4) 一方、Na₂SO₄添加量増加の腐食減量への影響は、NaClに比べて比較的小さいものの、局所的な粒界腐食が進行するため注意が必要である。

(文 献)

- 1) 森野節也：電気製鋼，68（1997），301-305.
- 2) 志村進，甲忠敏，北林誠，清水健司：電気製鋼，78（2007），73-78.
- 3) JIS Z 2293 塩浸漬及び塩埋没高温腐食試験方法
- 4) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食（1982），p.180.
- 5) G.W.GUNNINGHAM and A.des BRASNUS：Corrosion，12（1956），p.539.

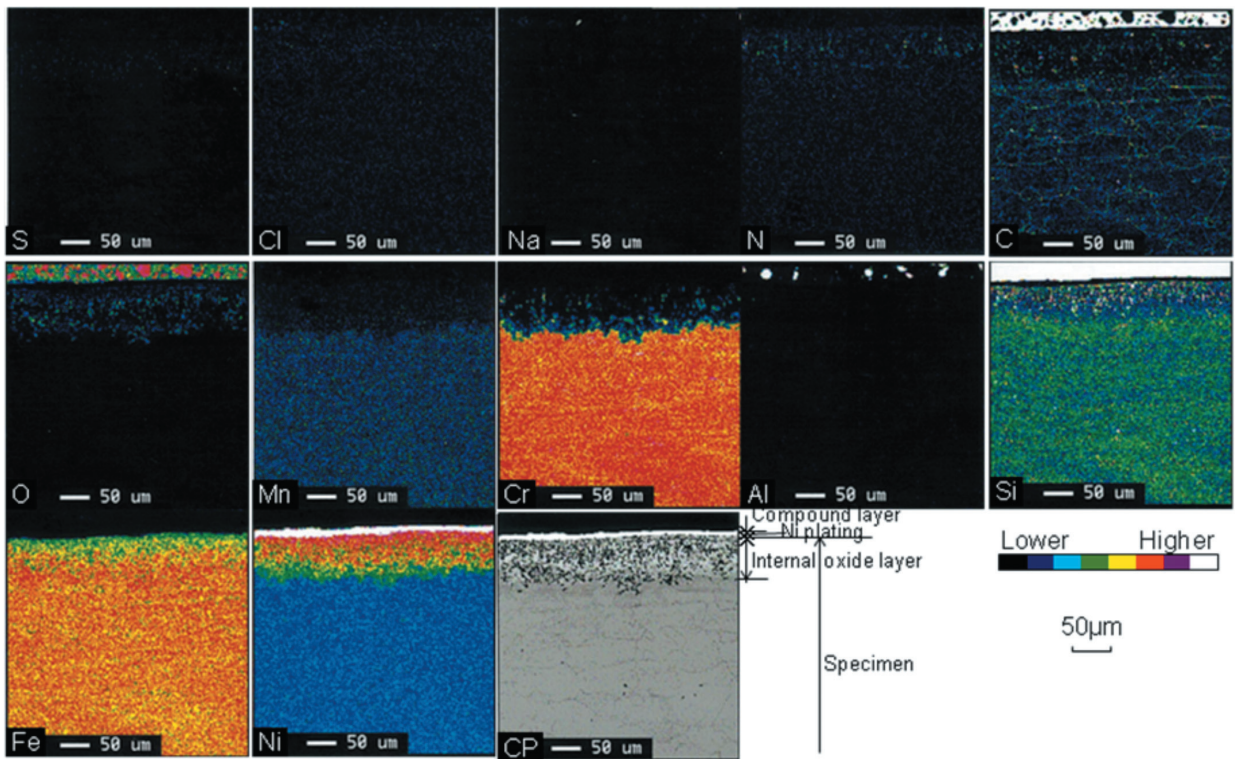


Fig. 14. Cross-sectional EPMA of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks with reagent salt B.

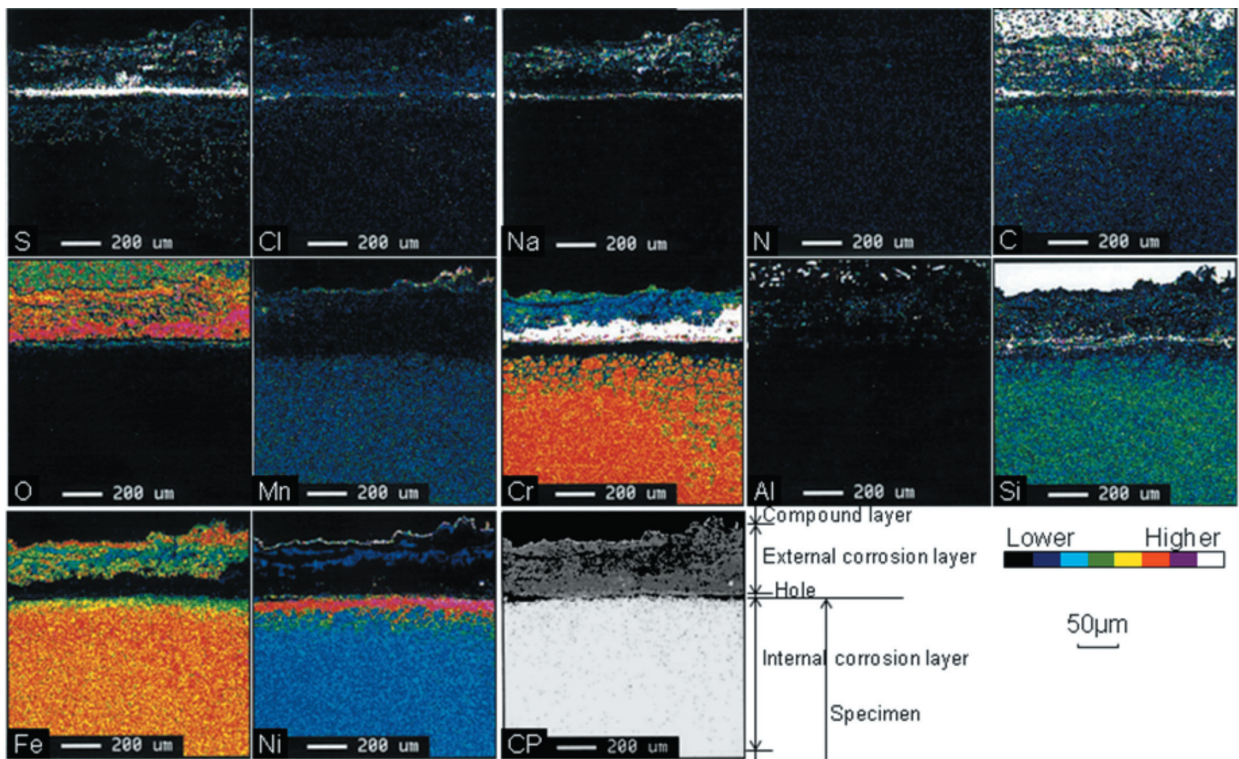


Fig. 15. Cross-sectional EPMA of testpiece after corrosion test at 1123 K for 72 ks with reagent salt D.

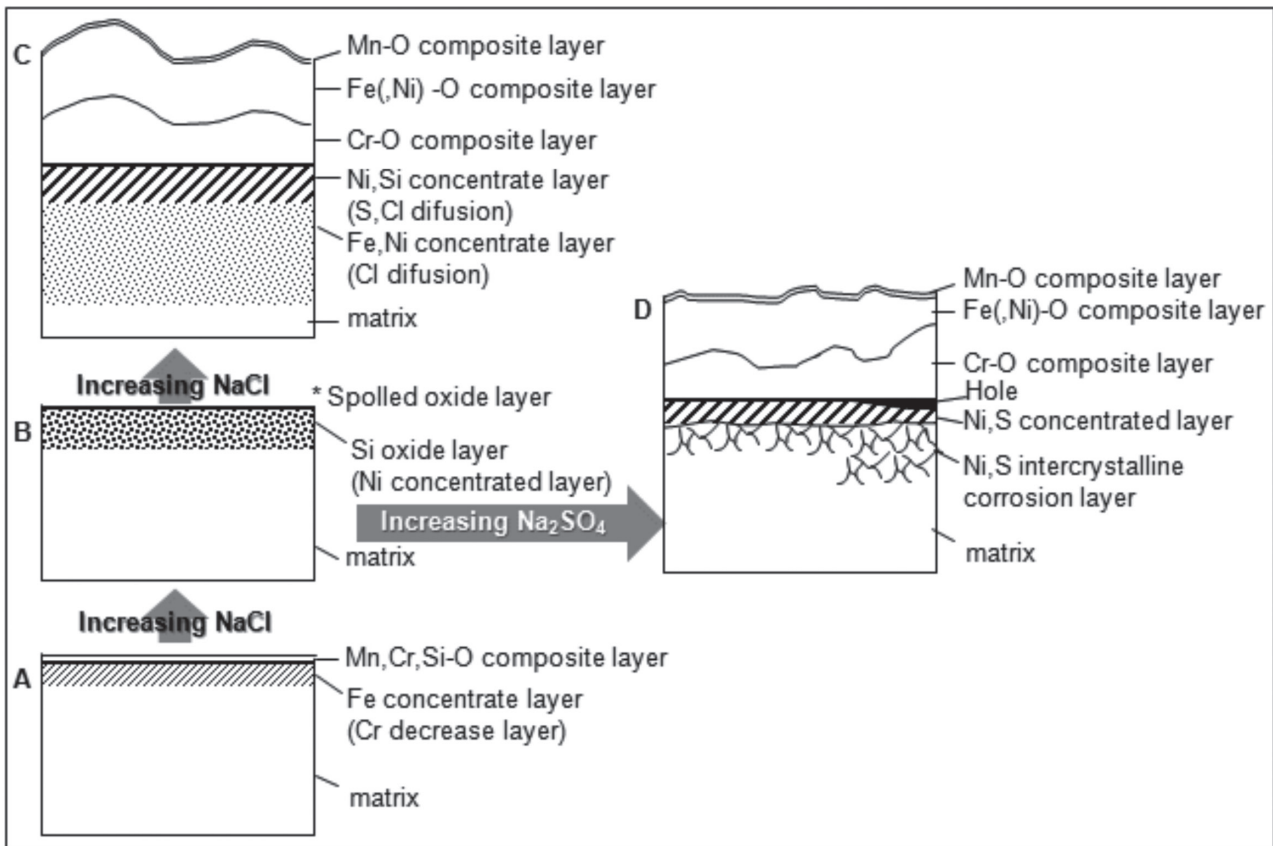


Fig. 16. Schematic drawings of cross-section microstructure of SUS310S after corrosion test at 1123 K for 72 ks.