

大学院教育支援機構（DoGS）海外渡航助成金 報告書

Outcome report

計画名 Plan	ボイラ過熱器管付着灰中重金属の化学形態分析および腐食メカニズムの解明
氏名 Name	田中しのぶ
研究科・専攻・学年 Graduate school/Division/Year level	工学研究科都市環境工学専攻修士2年
渡航国 Country	台湾
渡航日程 Travel schedule	2022年10月13日 ~2022年11月13日

- ページ数に制限はありません。No limits on the number of pages
- 写真や図なども組み込んでいただいて結構です。You can include pictures or illustrations.
- 各項目について具体的に記述してください。Please fill in each item specifically.
- 日本語または英語で記載ください。Please use Japanese or English.

渡航計画の概要 Outline of the travel plan

【研究の背景・目的】

廃棄物からのエネルギー回収は、廃棄物の適正処理及び資源循環、脱炭素社会を実現のために求められている。廃棄物発電の発電効率を上昇させるためには、ボイラ蒸気を高温・高圧化することが不可欠だが、これは過熱器管の高温腐食を促進する[1]。腐食の要因として、硫黄や塩素といった古くから知られた物質以外に灰中に多く含まれる亜鉛、鉛、銅といった重金属が腐食を促進することが他の研究者らによって推定されてきた[2]が、重金属の腐食促進への関与メカニズムはまだ明らかになっていない。そこで、本研究では、実際の廃棄物発電施設から採取した付着灰に対して熱力学平衡計算、X線吸収微細構造(XANES)、逐次抽出法、化学分析等を行い、それらの結果を合わせて考察することにより、付着灰中重金属の化学形態を明らかにし、腐食への影響を評価することを目的としている。重金属の腐食影響に関して、これまで提唱されてきている重金属の機構としては、下記の3つに大別される。

- ① アルカリ硫酸塩や塩化物と重金属化合物との共融物の融点降下で腐食:M-Cl 結合を想定[3][4]
- ② Cuなどの重金属が Deacon 反応を介して塩素分子を生成し、腐食促進:M-O-Cl 結合を想定[5]
- ③ 重金属が材質表面の Cr 酸化物と反応し、 $PbCrO_4$ 、 $ZnCrO_4$ 等を生成し、腐食進行:Cr との化合物
想定[6][7]

これまで行ってきた修士課程の研究で、銅は管表面近くで鉄やクロムとの複合酸化物として存在することが確認された。複合酸化物に関して、金属は過熱器管材由来であることが予想されること

から上述の腐食メカニズム③を考察することができる。さらに、銅の酸化物単体や、鉄の酸化物単体は Deacon 反応の触媒として作用することが知られており、上述の腐食メカニズム②も考察することができる。そこで、本研究プロジェクトではメカニズム③の管材由来の金属と亜鉛や銅の複合酸化物が生成するかを評価するため、銅の標準試料と管材 SUS310S を用いて腐食試験を実施した。実験は台湾の中原大学で行い、実験後のサンプルを日本に持ち帰り、京都大学で分析を行った。

【実験方法】

銅の標準試料 CuCl_2 を用いた腐食試験を行い、試験後の腐食生成物の分析を行った。図 1 に示すように標準試料 CuCl_2 を塗布した試験片 SUS310S を管状炉中央に静置し、純空気ガスを流通させた。腐食試験装置図を図 2 に示す。石英管の前後に流量計を設置し流量を調節した。試験片の大きさは XPS で測定できるように $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ とした。試験片の厚さは 2mm である。また、XRD 分析に十分な試料量を得られるように $10\text{mm} \times 30\text{mm}$ の大きさでも試験を行った。試験後のサンプルを XPS, XRD, SEM-EDS を用いて分析した。また、表 1 に試験条件を示す。実際に台湾で行った実験の装置は図 3 に示す。

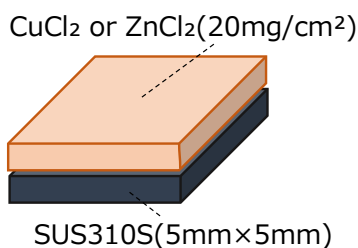


図 1 試験片上の標準試料設置状況

表 1 腐食試験条件

ガス組成	純空気ガス
塗布試料	CuCl_2
塗布量	$20\text{mg}/\text{cm}^2$
試験片	$5\text{mm} \times 5\text{mm}$, $10\text{mm} \times 30\text{mm}$
ガス量	$200\text{ml}/\text{min}$
試験温度	550°C
試験時間	50h

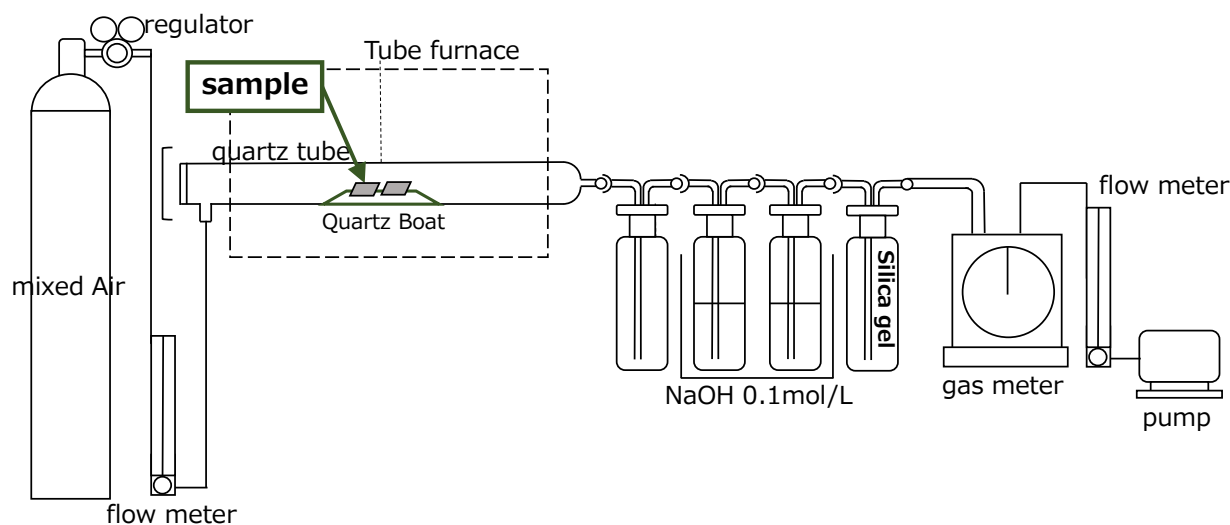


図 2 腐食試験装置

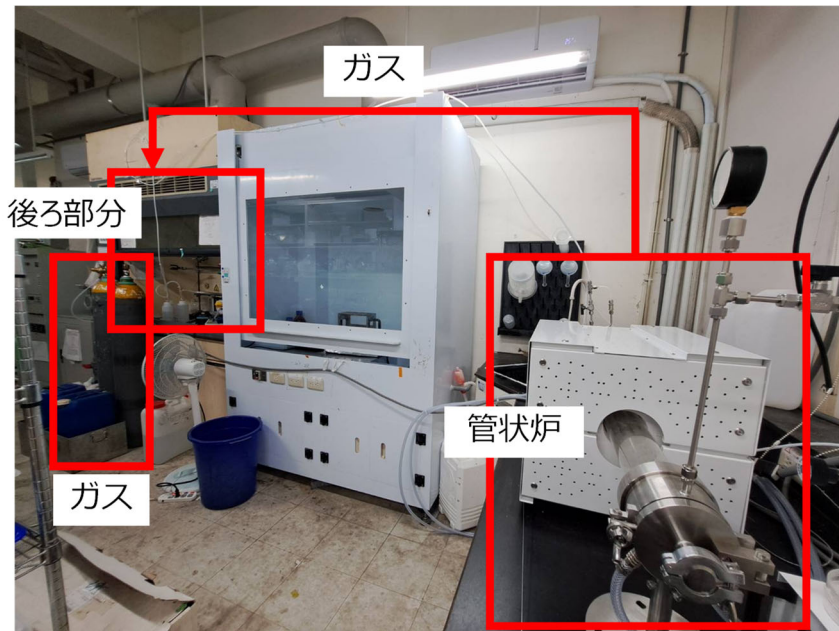


図3 実際の腐食試験装置の様子

成果 Outcome

腐食試験後の試験片の分析について、まず、標準試薬 CuFe_2O_4 , CuCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , ZnFe_2O_4 と塗布試験後の塗布試料をできるだけ除いた SUS 片表面の XPS 測定を行った。測定元素は Cu, Cl, O, Fe, Cr, Ni, C, N の 8 つの元素とした。表面の測定の後、エッチングを 60 分間行い、深さ方向での化学形態の変化を観察した。(a)腐食試験後の SUS 片、(b)標準試料 CuFe_2O_4 、(c) CuCr_2O_4 の Cu の XPS 分析結果を図 4 に示す。標準試料のピークと同じ位置にピークがみられた。参考までに過去に同装置で分析した標準物質のピーク位置を表 2 に示す[8]。腐食試験後サンプルのピークは 933.4eV であり、ピークが 933.3eV に検出される CuO や CuFe_2O_4 として存在することが予想されることから、腐食生成物として管表面に金属酸化物との複合酸化物が存在することが推測される。

次に、(a)腐食試験後の SUS 片と(b)標準試料 CuFe_2O_4 の Fe の XPS 分析結果を図 5 に示す。試験後の SUS 片と CuFe_2O_4 試薬のピークは一致しており、Fe は金属単体ではなく酸化物で存在することが分かった。エッチング前後でピーク変化がほぼなく、金属表面からの距離により酸素分圧が変化するため、化学形態の変化が推測されたが、腐食試験からは化学形態の変化はないことが推測された。

次に、(a)腐食試験後の SUS 片、(b)標準試料 CuFe_2O_4 、(c) CuCr_2O_4 の O の XPS 分析結果を図 6 に示す。金属表面からの深さにより酸素のピークが異なっており、形態が変化していることが予想されるが、エッチングの影響も考えられる。形態変化がないと思われる標準試料に関してもピークにずれがみられたためエッチングの影響で化学形態が変化している可能性が高い。補正については今後検討する予定である。

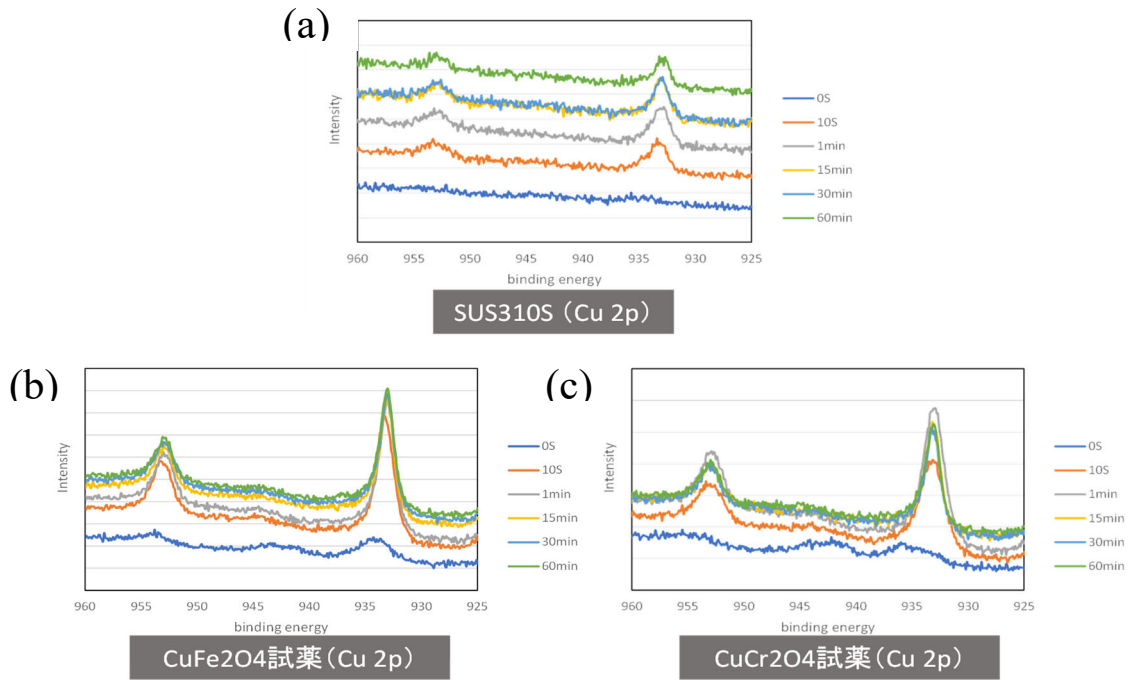


図4 (a)SUS310S, (b)CuFe₂O₄, (c)CuCr₂O₄ XPS 分析結果 (Cu 2p)

表2 銅の XPS スペクトルのピーク位置[8]

Compounds	Cu2p _{3/2} (eV)
CuCl	932.6
Cu	932.7
Cu ₂ O	932.8
CuO	933.3
CuCl ₂	935.5
CuFe ₂ O ₄	933.3
CuCr ₂ O ₄	933.1

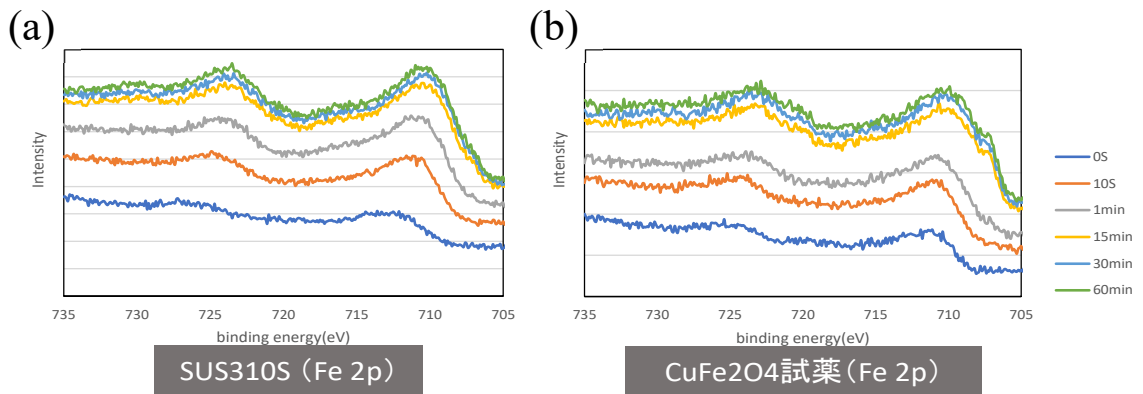


図5 (a)SUS310S, (b)CuFe₂O₄ XPS 分析結果 (Fe 2p)

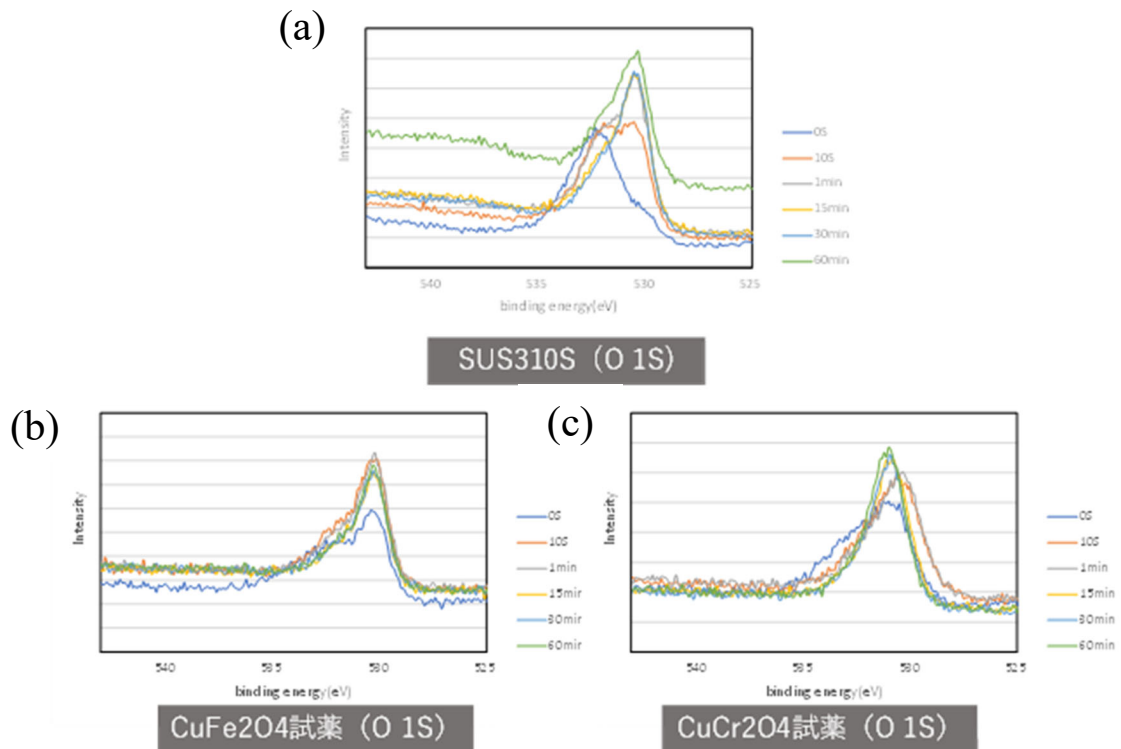
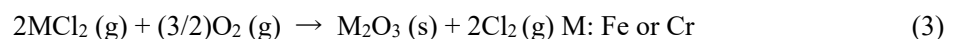


図6 (a)SUS310S, (b)CuFe₂O₄, (c)CuCr₂O₄ XPS 分析結果 (O 1s)

次に SEM-EDS の結果を示す。SEM-EDS は SUS 片表面を観察し、(a) 観察視野と (b) 点分析の測定点、(c) マッピングの結果を図7に示し、各測定点での点分析の結果を表3に示す。マッピングより、中央部の Cu 濃縮部は管表面に付着し、取り除くことのできなかつた標準サンプル CuCl₂ の残さであると考えられる。Cu と Cl の濃縮層は一致せず、Cl はより金属表面に存在した。一方、Cu は残さの付着物(測定点①④)に存在した。表2に示す点分析の結果から測定点③では Cu と Fe どちらも濃縮しており、それぞれ単体として存在することは考えにくいことから酸化物が複合して存在していることが推測される。測定点①では Cl の濃度も比較的高く、Cu 酸化物と、Fe, Cr 酸化物の複合酸化物が混在している一方、一部は塩化物として存在していた。これは金属表面に存在する Cl により以下の式(1)(2)に示す Active Oxidation 反応が起こり、金属塩化物として管材の金属が移動し、金属界面から遠ざかるにつれて周囲の酸素分圧が上昇するため、式(3)のように金属酸化物へと変化するからだと考えられる[2]。



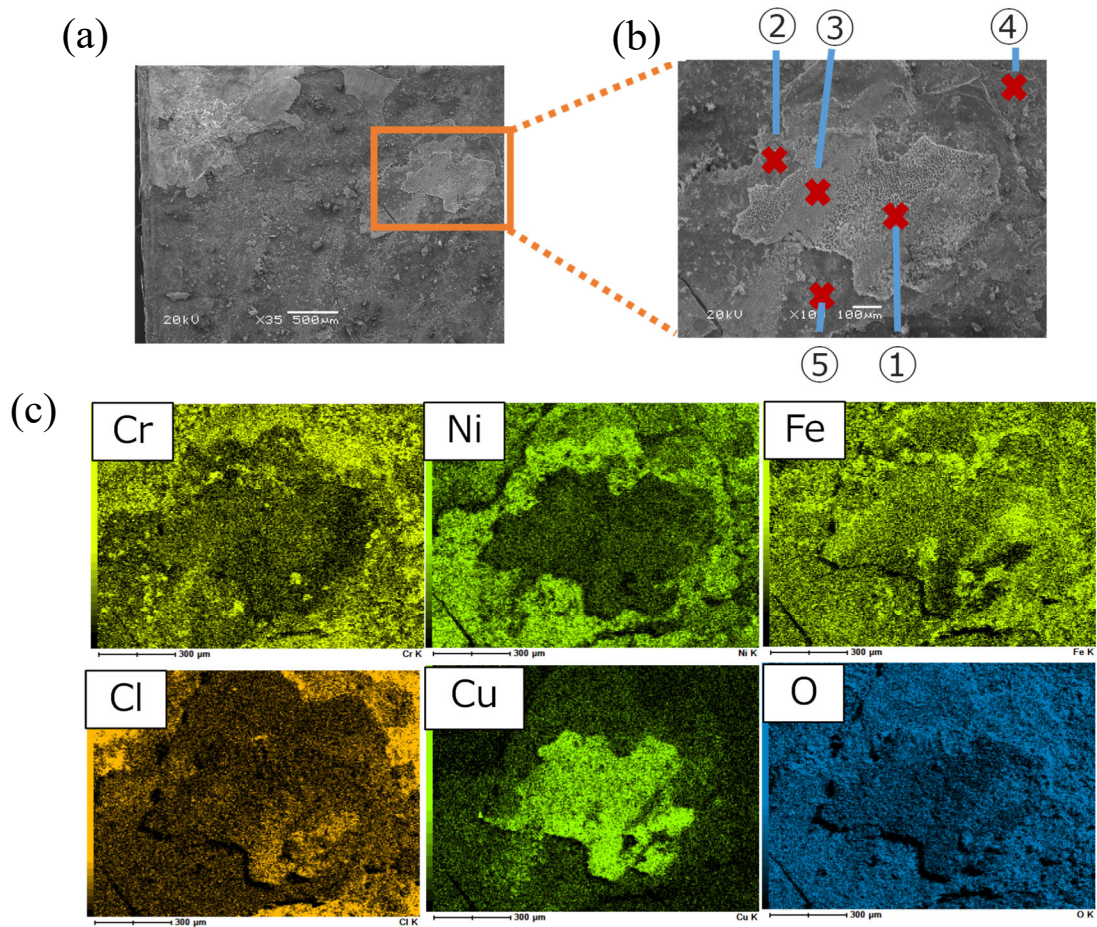


図7 SEM分析結果

表3 点分析結果 (atomic%)

測定点	O	Cl	Cr	Fe	Ni	Cu
1	48.5	3.3	4.1	11.1	5.6	19.9
2	58.5	1.3	3.7	11.6	16.6	1.2
3	35.5	0.3	9.3	28.5	8.0	11.3
4	59.0	2.4	6.6	15.7	10.6	-
5	47.3	0.9	9.1	21.2	8.4	1.0

次に XRD の分析結果を図 8 に示す。測定は SUS 片と上に塗布した CuCl₂ の残さの両方をそのままの形で測定した。SUS 片は金属材料 Cr-Ni-Fe-C が主成分(Cu-Ni とピークが被っているが材質が大部分と予想)、SUS 片では CuO が同定され、CuCl₂ 残さの一部が SUS 片に付着している残さ部分では Fe₂O₃、CuO や CuO-Fe₂O₃ が主成分となっており、腐食生成物として銅と鉄の複合酸化物が生成することが確認できた。

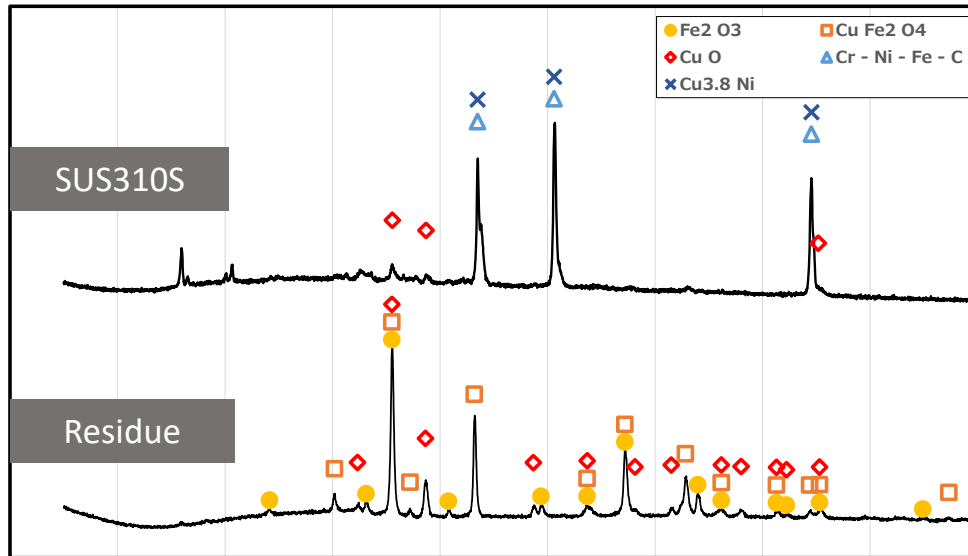


図 8 XRD 分析結果

今後の展望 Prospects for the future

今回の腐食試験後サンプルの XPS 分析、SEM-EDS 分析、XRD 分析すべての結果から、 CuCl_2 標準試料が SUS310S と腐食反応を起こし生成する腐食生成物は鉄酸化物や Cu 酸化物単体に加え、Cu と Fe の複合酸化物も主要な腐食生成物であることが確認された。今後は触媒試験もを行い、複合酸化物の腐食機構の解明を行う予定である。

謝辞

台湾で本プロジェクトを実施するにあたり、中原大學環境工程學系の王雅玢教授と游勝傑教授にはさまざまなご教示と支援を頂戴しました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 吉葉正行, “廃棄物処理プラントにおける金属系高温部材の複合腐食問題と対策,” 廃棄物学会誌, vol. 13, no. 1, pp. 38–46, 2002, doi: 10.3985/wmr.13.38.
- [2] H. NAGANUMA *et al.*, “Current Issues of Ash Deposition and Corrosion on Waste-to-Energy Plant,” *J. Japan Inst. Energy*, vol. 95, no. 11, pp. 1089–1104, 2016, doi: 10.3775/jie.95.1089.
- [3] K. Matsumoto, Y. Matsunaga, and K. Nakagawa, “Influence of Ash Composition of Boiler Tube Deposits on Corrosion of Materials,” *Zairyo-to-Kankyo*, vol. 46, no. 1, pp. 16–23, 1997, doi: 10.3323/jcorr1991.46.16.
- [4] M. Noguchi and H. Yakuwa, “第 3 報 : 廃棄物発電ボイラにおける高温腐食と対策,” no. 253, pp. 23–33, 2017.
- [5] I. A. Suleiman, J. C. MacKie, E. M. Kennedy, M. W. Radny, and B. Z. Dlugogorski, “Quantum chemical study of copper (II) chloride and the Deacon reaction,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 501, no. 4–6, pp. 215–220, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.CPLETT.2010.11.030.
- [6] D. Bankiewicz, S. Enestam, P. Yrjas, and M. Hupa, “Experimental studies of Zn and Pb induced high

temperature corrosion of two commercial boiler steels,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 105, pp. 89–97, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.12.017.

- [7] M. C. Galetz, J. T. Bauer, M. Schütze, M. Noguchi, C. Takatoh, and H. Cho, “The influence of copper in ash deposits on the corrosion of boiler tube alloys for waste-to-energy plants”, doi: 10.1002/maco.201206787.
- [8] M. Takaoka, Y. Kuramoto, N. Takeda, and T. Fujiwara, “Speciation of Zinc, Lead and Copper on Fly Ash by X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Japan Soc. Waste Manag. Expert.*, vol. 12, no. 3, pp. 102–111, 2001, doi: 10.3985/jswme.12.102.