

木質ペレット燃焼灰に起因する金属腐食抑制技術*

園田 哲也**、堀田 昌宏**、米倉 勇雄**、三浦 利通***、齊藤 博之****

木質バイオマス燃焼機器の拡大に伴い、循環型燃料としての利用を推進する上で、燃焼灰の有効活用が重要な課題となることから、岩手県では木質ペレットや木質チップを燃焼させた際の灰を収集し成分調査を実施した。その結果一部のペレット燃料燃焼灰から、産業廃棄物の基準値を超える六価クロムの溶出が確認され、その要因の一つとして、燃焼器部材に使用されている、クロムを含む耐熱金属の腐食が起因していることが判明した。防食対策として、燃焼器部材にセラミック溶射を行うことで、燃焼灰中の六価クロム溶出量が減少することがわかった。
キーワード：木質バイオマスエネルギー、木質ペレット燃焼灰、六価クロム、金属腐食

Control technology of Metal corrosion caused by Wood Pellet ash

SONODA Tetsuya, HOTTA Masahiro, YONEKURA Isao,
Miura Michitoshi, SAITO Hiroyuki

It is a challenge to utilize combustion ash for the usage of wood biomass combustion apparatus as a recycling fuel. Iwate prefecture ran several component analysis of ash from wood pellets and wood chips. Our analysis found that melted hexavalent chrome from partial pellet fuel combustion ash is above the standard of industrial waste pollution. One of the causes was found to be refractory metal contains chrome used in combustor members. Ceramic sprayed coatings is effective in the control of metal corrosion and a decrease of melted hexavalent chrome.

key words : wood biomass energy, wood pellet ash, hexavalent chrome, metal corrosion

1 緒 言

岩手県では「環境首都いわて」の実現を目標に、地球温暖化対策と循環型社会の形成に向け、木質バイオマスエネルギー利用のトップランナーとしてこれまで、ペレットストーブの開発¹⁾やチップボイラーの開発²⁾に取り組み、これらの機器の積極的な導入を進めてきた。

このような木質バイオマス燃焼機器の拡大に伴い、循環型燃料としての利用を推進する上で、燃焼灰の有効活用が重要な課題となることから、本県では木質ペレット及び木質チップを自動制御燃焼機器で燃焼させた際の灰を収集し、成分調査を実施した。その結果一部のペレット燃料燃焼灰から、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に基づく特別管理産業廃棄物の判定基準値(1.5mg/l)を超える六価クロムの溶出が確認された。

この問題を解決するため、ペレット燃焼灰からの六価クロム溶出原因について調査を進めた結果、燃焼灰中にクロムが付加される要因は下記の3点であると考え試験を進めた。

- ①原料樹木由来（樹木の成長過程での土壌からの吸収）
- ②ペレット製造工程由来（原料粉砕機や、ペレタイザーからの金属クロム混入）
- ③燃焼器由来（燃焼部に使用される、耐熱金属の摩耗及

び腐食による金属クロム混入）

これらの要因により、付加されたクロムが無害で安定な三価クロムとして存在していれば問題はないが、燃焼過程において、一部が有害な六価クロムへと変化し、産業廃棄物の基準値を超えると推測される。

以上のことから、本研究では燃焼器由来による燃焼灰へのクロム混入抑制を目的とし、木質ペレット燃焼灰による金属腐食抑制技術を検討したので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 耐熱金属の耐食性評価

燃焼灰に対する金属材料の耐食性の評価方法として、供試材を燃焼灰で覆い、電気炉で所定の時間加熱し断面性状の観察を行った。

供試材として4種類の耐熱鋼を使用した。各供試材の成分を表1に示す。

それぞれの供試材の上に、ペレットストーブの燃焼で得られた、ホワイトペレットの燃焼灰を約1gのせ、電気炉で800℃5時間加熱した後、供試材断面のSEM観察及び、EDS面分析を行った。

* 先端技術を活用した農林水産高度化事業

**** プロジェクト研究推進監（現 理事兼技術支援統括部長）

** 電子機械技術部

*** 材料技術部

表1 成分表(Wt %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
Sample A	0.06	1.38	0.51	0.08	11.29	0.22
Sample B	0.14	0.5	0.19	0.32	19.22	-
Sample C	0.04	0.47	0.99	9.18	17.16	0.36
Sample D	0.01	0.29	0.17	0.11	18.04	0.1

2-2 溶射による耐食性評価

Sample A を基材とし、表面にジルコニア、アルミナ、アルミニウム(以下アルミ)の3種類の溶射皮膜を形成し、溶射表面を燃焼灰で覆い、耐食性及び耐久性を評価するため、850℃で240時間加熱を行い同様にSEM観察及び、EDS面分析を行った。溶射方法として、ジルコニア、アルミナについてはNi-Crをアンダーコートしたプラズマ溶射、アルミはガス溶射にて行った。

3 実験結果及び考察

3-1 耐熱金属の耐食性

図1に現行材料であるSample Aの金属断面SEM像及び酸素、クロム、カリウムの各元素分布を示す。図より金属表面に酸化による腐食層が形成されていることがわかる。腐食境界層上部にはクロムの濃化層、境界層下部にはクロムの欠乏層が確認出来る。また腐食層にはカリウムの侵食が見られることから、燃焼灰中のカリウムに由来するアルカリ腐食であることが予想される。クロムの濃化は、クロム炭化物の形成によるものと思われ、それによって形成されるクロム欠乏層は耐食性が低下するため、腐食層が脱落した場合、加速度的に腐食が進行すると推察される。

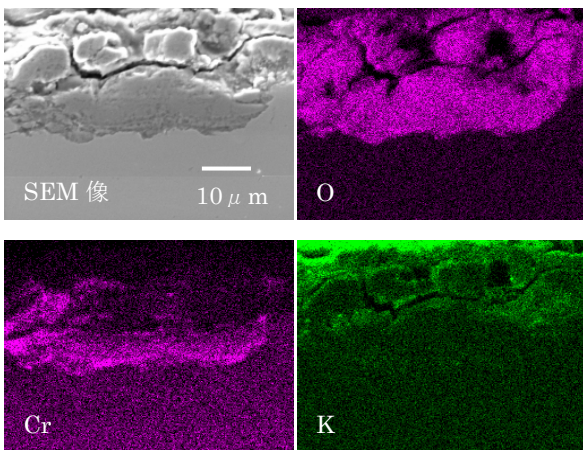


図1 Sample A 金属表面元素分布

図2~図4にSample B、Sample C、Sample Dの金属断面SEM像及び各元素分布を示す。Sample Bは、フェライト系ステンレスの中でも、高温耐食性に優れた材料であるが、前述のSample Aと同様に、金属表面への腐食生成物の形成が確認できる。また腐食境界層におけるクロムの濃化が、Sample Aよりも顕著であることがわかる。こ

れはSample Bの炭素含有量(0.14%)がSample Aの含有量(0.06%)より高いため、クロム炭化物の生成が促進されたことが要因と考えられる。

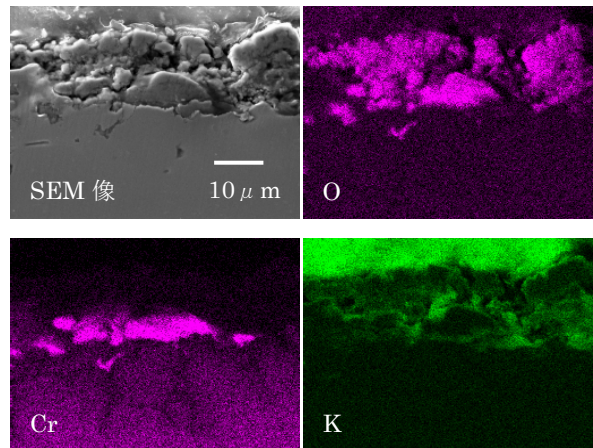


図2 Sample B 金属表面元素分布

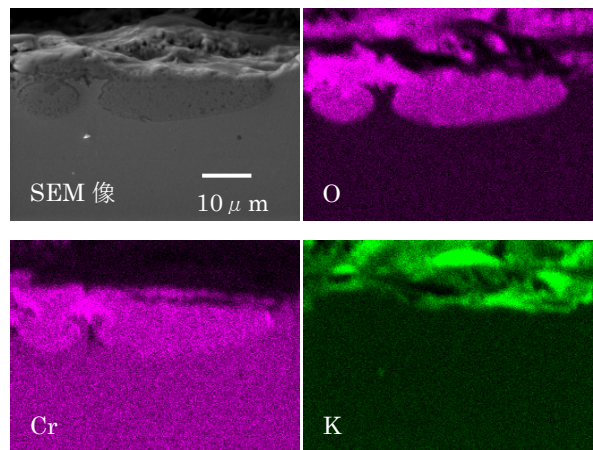


図3 Sample C 金属表面元素分布

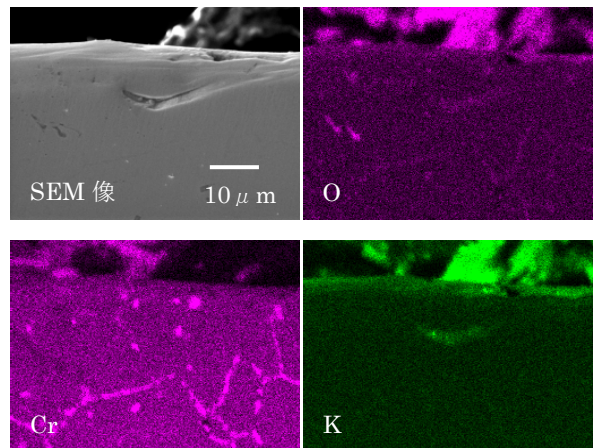


図4 Sample D 金属表面元素分布

Sample Cは炭素含有量が0.04%と低いことから、炭化物の生成抑制が期待される。またTiの添加により耐粒界腐食性が高い特徴があるオーステナイト系ステンレス鋼である。Sample A、Sample Bと比較すると金属表面の腐食層内における剥離は見られず、腐食層へのカリウムの

侵食も少ないことがわかる。しかし金属表面から内部にかけて酸化層の形成が見られ、その酸化層において若干のクロムの濃化も見られる。

Sample D は 18Cr のフェライト系ステンレス鋼で、Al を添加することにより、耐酸化性を向上させた材料である³⁾。金属表面には腐食生成物は確認されず、金属内部へのカリウムの侵食や、金属表面における酸化、クロムの濃化も見られない。結晶粒界での鋭敏化が見られるが、今回使用した 4 種類の供試材の中では、燃焼灰に対する金属表面の耐食性が最も高いことがわかった。

得られた知見に基づき、ペレット燃焼灰に対する耐食性が最も高い Sample D で燃焼部材を試作し、ペレットストーブで燃焼試験を行い、採取した灰の六価クロム分析を実施した。現行材料である Sample A と Sample D 分析結果を表 2 に示す。現行材料と比較すると六価クロム溶出量は 50% 減少したが、特別産業廃棄物の排出基準値である 1.5mg/l 以下までの抑制には至らなかった。電気炉での加熱によるモデル試験においては、十分な耐食性を示したが、実際の燃焼器での試験の場合、加熱時間が長い場合、モデル試験で確認された鋭敏化に起因する耐食性の低下により、腐食が進行したことが要因として考えられる。

表 2 六価クロム分析結果

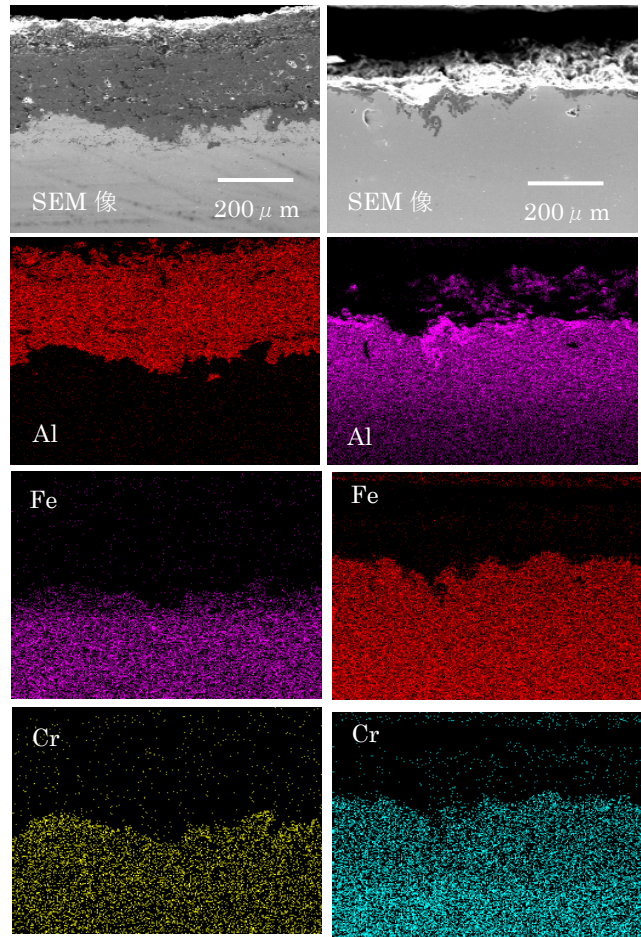
ペレット原料	燃焼部材	六価クロム溶出量
カラマツ	Sample A	32mg/l
カラマツ	Sample D	16mg/l

3-2 溶射皮膜の耐食性評価

Sample A を基材とし 3 種類の溶射を行った。ジルコニアはアルミナと比較し靱性が高く、線膨張係数も基材と近いことから、耐剥離性が高いと予測したが、加熱試験後、溶射皮膜の剥離が見られた。この現象はジルコニアの相転移による体積収縮が起因していると考えられることから、安定化ジルコニアでの評価が今後の課題である。

図 5 に溶射皮膜上面に燃焼灰を載せ、電気炉で 240 時間加熱した後の、アルミナ溶射及びアルミ溶射の溶射断面 SEM 像と元素分布を示す。アルミナ溶射皮膜は、加熱後も金属表面がアルミナで覆われており、燃焼灰による腐食及び、溶射皮膜の剥離は見られないことがわかる。一方アルミ溶射皮膜は、完全に溶射皮膜が溶融し、基材内部へのアルミの拡散が見られる。また一部アルミ溶射皮膜の剥離も確認された。

以上の結果から、アルミナ溶射が最も燃焼灰腐食の耐食性及び耐久性が高いと判断し、アルミナ溶射を行った燃焼部材を使用し、ペレットストーブで燃焼試験を実施し、燃焼灰の六価クロム分析を行った。その結果、燃焼灰中の六価クロム溶出量が 0.84mg/l となり排出基準値を下回ることを確認した。



アルミナ溶射皮膜

アルミ溶射皮膜

図 5 溶射皮膜断面元素分布

表 3 にアルミナ溶射対策前と対策後の各種ペレット燃焼灰の六価クロム溶出量を示す。表よりアルミナ溶射を行うことで、4 種類全ての樹種において、六価クロム溶出量が減少していることがわかる。樹種によっては六価クロムの排出基準値以下に至らない樹種もあるが、アルミナ溶射を行うことで、燃焼器部材の腐食による、燃焼灰への金属クロム混入は抑制されたと考えられる。

表 3 アルミナ溶射と六価クロム溶出量

ペレット原料	アルミナ溶射前 六価クロム(mg/l)	アルミナ溶射後 六価クロム(mg/l)
カラマツ	8.3	0.84
カラマツ全木	8	1.8
スギ	8.3	3.8
スギ全木	1.2	0.68

4 結 言

木質ペレット燃焼灰による、金属腐食評価を行った結果以下の結論を得た。

- 1) 試験を行った4種類のステンレス系耐熱材料の中で、Sample D が木質ペレット燃焼灰に対する耐食性が最も高いが、燃焼灰への金属クロム混入を完全には抑制することはできない。
- 2) 耐熱金属表面にアルミナ溶射を行うことで、耐熱金属の腐食を抑制し、燃焼灰への金属クロム混入を抑制できる。

文 献

- 1) 岩手県工業技術センター研究報告 第10号 (2003)
- 2) 岩手県工業技術センター研究報告 第12号 (2005)
- 3) ステンレス協会：ステンレス鋼便覧, P375 (1995)