

腐食センターニュース

廃棄物焼却プラントにおける高温腐食と六価クロム

Q106 廃棄物の焼却処理にもなって六価クロムが生成されるのでしょうか？ また、廃棄物焼却プラントで使用されているステンレス鋼などクロムを多く含む耐食材料の腐食により六価クロムが生成されるのでしょうか？

A： 廃棄物中には色々な形でクロムが含まれており、一般に都市ごみに比べ下水汚泥や産業廃棄物中に多く含まれる。これら廃棄物の多くが焼却処理されるが、燃焼過程でできるのは通常は3価クロムの酸化物 (Cr_2O_3) で、ほとんどが焼却灰中に移行する。燃焼による6価クロム生成の転化率 ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$) は下記の要因に影響されることが知られている¹⁾。

- 1) 酸素 (O_2) の存在
- 2) 反応温度 (焼却温度), 反応時間 (滞留時間)
- 3) カルシウム化合物の存在 ($2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CaCrO}_4$)

例えば廃棄物中の色々な物質は図1に示すように1~数千1000ppm程度のクロムを含有するが²⁾, 焼却灰を蒸留水にて抽出すると数10ppm以下が溶出し、この中で6価クロムの比率は極めて小さい。6価クロムの化合物はpHが低くても高くてもそれぞれ CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として水溶液中に良く溶けるため下記に示す環境基準あるいは規制値が関係法令により決められており、焼却灰の埋め立てなどに対して環境汚染防止の面から厳しく管理されている。

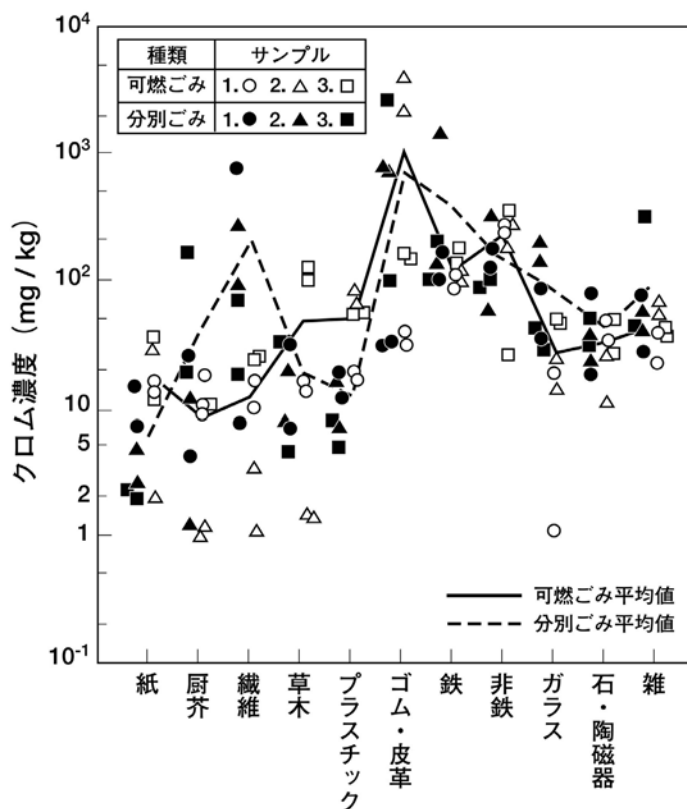
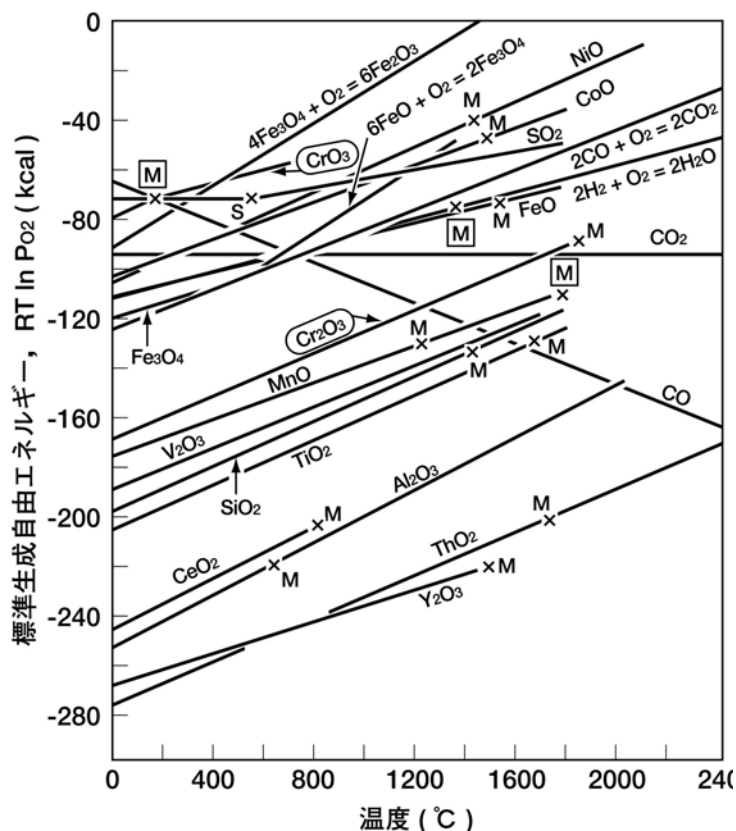


図1 家庭系ごみ(可燃ごみ, 分別ごみ)構成物質中のクロム含有量

環境基準および排水規制	関係法令	基準値 (ppm)
有害な産業廃棄物に係る判定基準	総理府令	1.5 以下
重金属の排出基準	水質汚濁防止法	0.5 以下
水質汚濁に係る環境基準	環境庁告示	0.05 以下

6価クロムを多く含むクロメート処理廃液、汚泥などは還元中和法、イオン交換法などの廃水処理法が普及している。前者は還元剤を用いて3価クロムに還元後、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として沈澱除去する方法であり、後者はイオン交換樹脂を用いて吸着・除去しクロムのリサイクル利用も可能としている。また、ステンレス鋼メーカーによっては工場内の排水汚泥・酸化スケールなどを電気炉還元し合金原料としてリサイクルしているケースもある。

廃棄物焼却プラントの多量の塩化物を含む強腐食性環境中ではさまざまな高Cr耐食合金が使用されており、表面に Cr_2O_3 を含む腐食スケールが生成される。これらスケール中に6価クロムが形成されるか否かについて考えてみる。



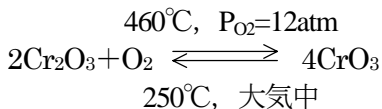
M: 金属の融点, [M]: 酸化物の融点, S: 金属の昇華点

図2 酸化物の標準生成自由エネルギー線図

CrO_3 は下式のように12気圧の O_2 存在下で 460°C に加熱すると生成するが、次亜塩素酸などの強い酸化剤が存在すると生成が促進される。潮解性が強く、暗赤色の針状結晶で融点(図2中の[M])

図2³⁾に示す Ellingham 線図から明らかな様に6価クロム酸化物として代表的な3酸化クロム(CrO_3)は3価の Cr_2O_3 より標準生成自由エネルギーが高く燃焼ガスの酸化性条件では安定相として生成され難い。例えばCr-Fe合金の酸化過程では酸化鉄中のFeの自己拡散係数がクロムの拡散係数に比べてはるかに大きく、スケールの成長過程で酸化クロムは酸化鉄に覆れてしまい、合金界面に近い低 P_{O_2} 領域には Cr_2O_3 あるいは $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (スピネル酸化物)が生成される。この様ないわゆる保護酸化スケール中では P_{O_2} が低いため CrO_3 は生成し難い。酸化スケール中に形成される上記のスピネル酸化物 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ は自然界ではクロム鉄鉱($\text{Mg, Fe})\text{O}\cdot(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_3$ として存在しており、耐食性耐火材の原料などに使用されていることからわかるように、高温での化学安定性が高い酸化物である。

が195°Cと低く、250°Cに加熱すると分解するため一般に高温腐食が問題となる様な温度域では安定に存在し得ない。



また、CrO₃自体は強い酸化剤のため、還元剤、H₂、HClあるいは遊離のSなどと反応して下式のように3価のクロム塩に変化する。

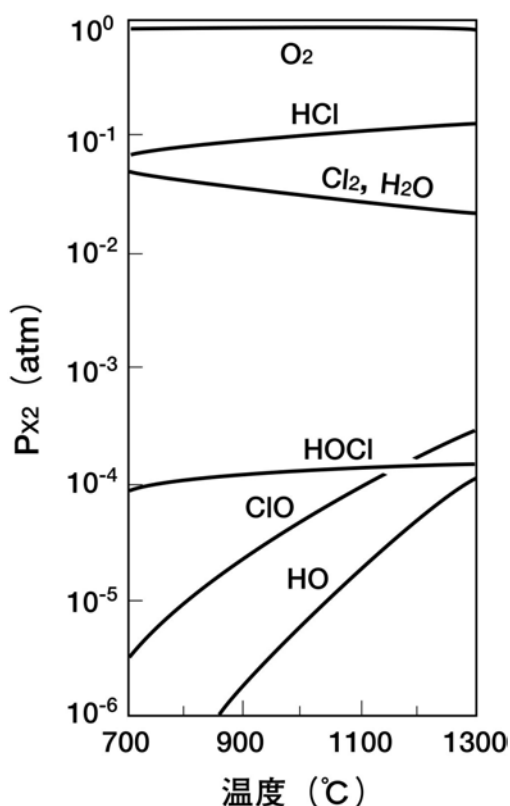
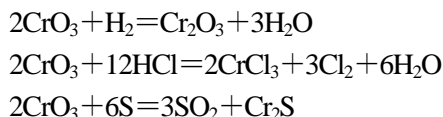
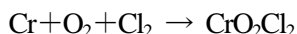


図3 H-Cl-O系平衡状態図と塩素酸の生成[(H/O, Cl/O)=0.1]

(川原 雄三/三菱重工業)

一方、塩化反応などが関与する H-Cl-O 系混合ガスの高温ガス腐食では、例えば腐食反応の過程でオキシ塩化物 CrO₂Cl₂などの高温で安定な6価クロム化合物が生成するとされており、腐食機構の中に時折顔を出す。



しかし、オキシ塩化物の生成は図3の平衡状態図に示すように極めて微量であり⁴⁾、また、CrO₂Cl₂は飽和蒸気圧が高いため腐食反応系より飛散しスケール中には残らないであろう。

以上記述したように廃棄物焼却炉などの高温腐食過程においては腐食生成物としてCrO₃などの6価クロム化合物の生成は熱力学的および化学的安定性の面から生じ難い。

<参考文献>

- 1) 平岡正勝, 岸上邦男: 「廃棄物の処理・処分技術」, (株) 環境産業新聞社, p. 97, (1980).
- 2) 占部武生, 秋山 薫, 西澤千恵子, 広畑和幸: 同上, p. 363.
- 3) F.D. Richardson and J.H.E. Jaffee: J. Iron Steel Inst., 160, p. 261 (1948).
- 4) R.E. Tressler and D.M. Metz: J. Electrochem. Soc., 124, No.4, p. 607 (1977).

Short Lecture

塩酸水溶液の pH

塩酸水溶液のpHの算出¹⁾をまず25°Cで、ついで20, 40, 60, 100°Cの値をCobbleの方法を用いて推定²⁾し25°Cでの値とほとんど変わらないことを確かめた。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}) \quad \text{ここに, } \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm}(\text{HCl}) / \gamma_{\pm}(\text{KCl}) \quad (1)$$

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCl}} = 27.44 (\% \text{HCl}) / (100 - \% \text{HCl}) \quad \text{または} \quad \% \text{HCl} = 100 m_{\text{HCl}} / (27.44 - m_{\text{HCl}}) \quad (2)$$

(1) 式の平均活量係数 $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$ および $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$ の25°Cの値と m_{HCl} との関係を経験³⁾から求めて 25°CのpHを算出した。異なる温度でのpHの推定には次式を用いた。

$$\log \gamma_{\pm}(T) = \log \gamma_{\pm}(298) - I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) (A_{\gamma}^T - A_{\gamma}^{298}) \quad (3)$$

ここに, $A_{\gamma}^T = 1.8245 \times 10^{-6} d_1^{1/2} (\epsilon_r T)^{-3/2}$ でデバイーヒュッケル理論における係数Aである (ref.1) の p. 343)。

結果を図1に示した。25°Cの値は, $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ を仮定した値 (*1, (m_{HCl} , pH) 座標 (0.001, 3) と (1.0, 0) との2点を通る) に比べて m_{HCl} が 1 mol/kg-H₂O (3.8% HCl) 以下では高々0.1 高めであり, 以上では0.3 (10% HCl), 0.5 (15% HCl), 1 (25% HCl) だけ低めにずれていく。実測値の一例⁴⁾を (X) 印で記入した。

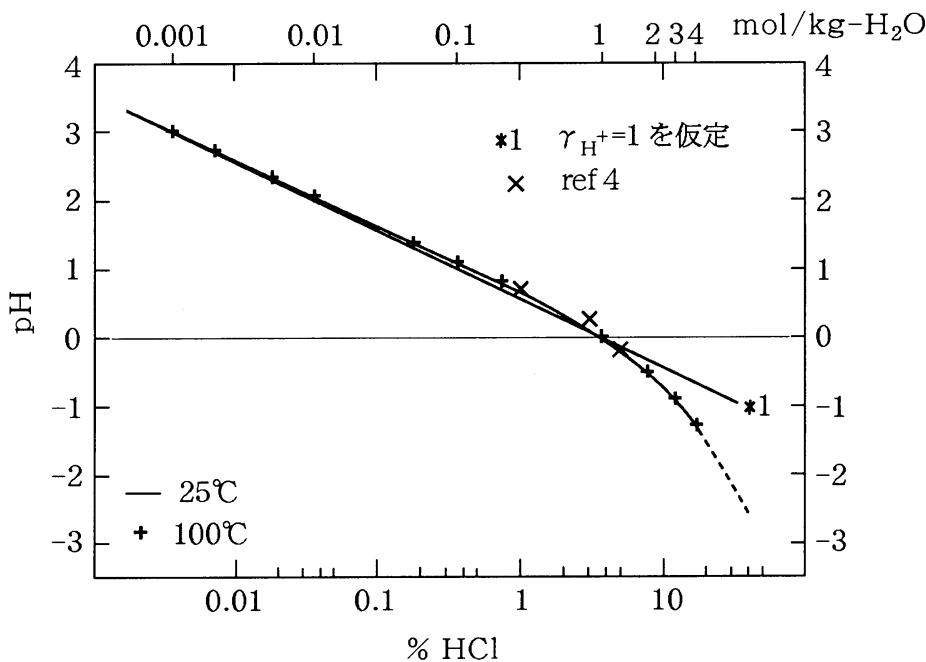


図1. 塩酸水溶液のpH

- 1) 腐食防食協会 編：金属の腐食・防食Q&A, 電気化学入門編, 丸善, p.189 (2002).
- 2) J.W. Cobble : J. Am. Chem. Soc., 86, 5394 (1964).
- 3) W.M. LATIMER: The Oxidation States of The Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, PRENTICE-HALL, INC., p. 354~355 (1952).
- 4) 北山司郎, 志田善明 : 鉄と鋼, 77, 1495 (1991).

水冷ステンレスがHClガスと接触すると

Q107 産業廃棄物の焼却炉内で内側に冷却水を通す304鋼製の角形部材の外表面に均一腐食と応力腐食割れとが発生した。原因は『塩酸露点腐食』ではないかといわれたので、対策を考えるのにデータブックにある温度-HCl濃度-等腐食速度線図¹⁾をみているが、炉内雰囲気条件をどう関係付けるかに困っている。

A HCl水溶液のHCl濃度 (wt%) , %HCl, と、これと平衡する気相中のHCl分圧, P_{HCl} , および水蒸気分圧, P_{H_2O} , の数値²⁾ から %HCl と P_{HCl} および $RH = P_{H_2O} / P_{H_2O}^0$ ($P_{H_2O}^0$ は各温度での飽和水蒸気圧) との関係性を求め温度-%HCl (対数目盛り) 図に書き込んだ (図1) . HCl水溶液のpHは%HClで決まり20~100°Cの温度にはほとんど依存しないので、25°Cの値を上横軸に目盛った。

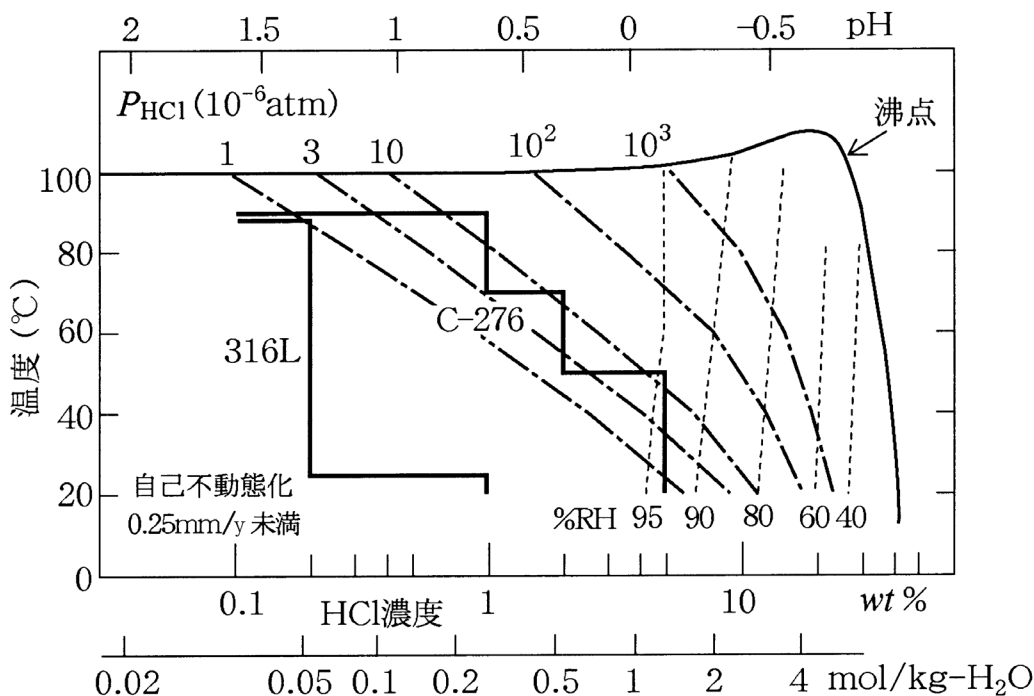


図1. %HCl と P_{HCl} または RH との関係図に 316L, ハステロイ C-276 の耐食領域を記入.

都市ごみ焼却炉では P_{HCl} は1000ppmといわれるが、本件の場合3ppmと低い。このとき、水冷304鋼上にできる凝縮水の%HClは100°Cで0.2%、60°Cで1.5%、とよめる。相対湿度RHはもっぱら%HClに依存し、(100%なら0であるが)95%では4~5% HClであり、60%では20%超HClになる。

さらに、316L, ハステロイ C-276 の耐食領域 (自己不動態化し腐食速度は0.25mm/y未満)³⁾を書き込んだ。 P_{HCl} が3ppmの条件下において、316Lは耐性がないが、C-276は40°C以上で使えそうである。

- 1) ASM Handbook, Vol.13 Corrosion, ASM International, p. 1162 (1987).
- 2) 日本化学会 編：化学便覧, 丸善, p. 549 (1958).
- 3) Handbook of Corrosion Data, ed. by B.D. Craig and D.B. Anderson, ASM International, p. 436 (1995).

復習－塩酸環境での耐食金属

Q108 Shell Development Co. が1960年に公表した 塩酸水溶液環境の領域区分¹⁾と各区分内で使用できる(腐食速度が0.5mm/y未満の)金属材料¹⁾とをそれぞれ図1と表1とに示す。これら材料の耐食原理 a)~d) に該当する表1中材料の元素名を推定せよ。

- a) 熱力学的に貴でH⁺イオンによる腐食を避けうるもの,
- b) 熱力学的にH⁺イオンによる腐食を避けられないが、その速度が小さいもの,
- c) 不動態化することができ、かつCl⁻イオンによる孔食を起こしにくいもの,
- d) Cl⁻と反応して難溶性の沈澱型金属塩を形成するもの。

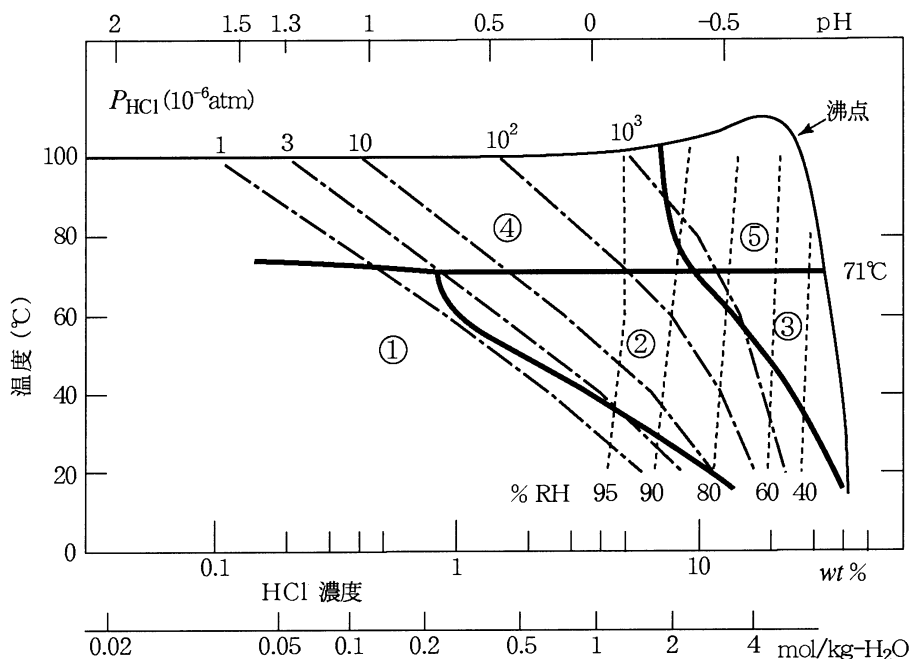


図1. HCl水溶液環境領域①~⑤と、そこで使える材料(表1).

表1 図1の領域①~⑤で腐食速度0.5mm/y未満と報告された材料と付帯条件^{*1}

金属材料	1) 空気吹込みなし ^{*2}	2) FeCl ₃ またはCuCl ₂ を含まず	3) 遊離塩素なし	可使用条件
				可使用領域
純銅, モネル400 (Ni-30Cu) ニッケル (99.5Ni-0.05C)	○	○	○	①
シリコン青銅 (CDA C65500) ^{*3}	○	○	○	①
	○	○	○	②
高い素鋳鉄 (ASTM A518)		○		①, ②, ③
Ti Gr. 2				① (ただし25°Cでは10 %HCl未満)
Ti Gr. 7 (0.12~0.25Pd)				①
				④ (ただし 沸点では5 %HCl未満)
タングステン				①, ④
Ag, Mo, Zr, ハステロイB-2 (Ni-28Mo)		○	○	①~⑤
タンタル, 白金				①~⑤

- *1 イ～ハのうち ○ 印 を付した条件を満たすことが 『可使用』 の前提条件である。
- *2 原文は No aeration.
- *3 ロ) に○印がないのは誤りではない。この材料はHCl中にZnを溶出させてZnCl₂を製造する容器材料に使用された。

A a) 成書²⁾により、金属のM/M⁺-反応の標準電極電位、 E_M^0 、とH₂/2H⁺-反応のそれ、 E_H^0 、との間に $E_H^0 < E_M^0$ の関係が成り立つものを選ぶ。 $E_H^0 = 0.00 \text{ V vs. SHE}$ に対して、これより高い E_M^0 をもつのは Pt: 1.19 V, Ag: 0.80 V, Cu: 0.34 V, である。

b) $E_M^0 < E_H^0$ であるが、その差が小さいものを選ぶ。M⁺型のイオンがないWについてはW/WO₂-反応の平衡電位 $-0.119 - 0.059\text{pH (V)}$ の H₂/2H⁺-反応のそれ $0.00 - 0.059\text{pH (V)}$ との差0.12Vが最も小さい。これに次ぐのは Mo: $E_M^0 = -0.20 \text{ V}$, Ni: $E_M^0 = -0.25 \text{ V}$, である。a) のCuを含めてこれらには H⁺ 以外の酸化剤の制限 (イ, ロ, ハ) が加えられている。

c) Ta, Zr, Ti が該当する。孔食電位の低い Zr には電位を高めないように酸化剤の制限 (ロ, ハ) が加えられている。また Zr はTa と同じく水素脆化感受性をもつため水素吸収状態に陥るような他の卑金属との接触使用を避ける。単独でも沸点を超えての高温・高濃度域では、「不動態」は維持しつつも腐食速度は大きくなるため水素吸収も増え脆化する。

d) Ag のみが該当して稀な例とされる。AgCl皮膜は溶液中のAg⁺, Cl⁻イオンとの溶解度平衡に従うため流速の影響も受ける。

(A : a) Pt, Ag, Cu ; b) W, Ni, Mo ; c) Ta, Zr, Ti ; d) Ag)

- 1) ASM International : ASM Handbook, Vol. 13 Corrosion, p. 1160 (1987).
- 2) M. Pourbaix : ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, NACE, CEBELCOR (1974).

Short Lecture

塩酸環境でのTiの耐食域とpH_d

チタンGr. 2とチタンGr. 7が自然通気条件下に腐食速度 0.13mm/y を示す塩酸水溶液の温度-%HCl を文献¹⁾より求め表 1 に示した。沸騰温度における%HCl はGr. 2: 0.20%, Gr. 7: 4.6%, である。これに対し、沸騰1MNaCl水溶液にHClを加えつつ求めた脱不動態pHの値²⁾はGr. 2でpH_d=1.1, Gr. 7でpH_d<0 であり、これらに対応する%HCl - Gr. 2で0.34%, Gr. 7で3.8%超 - も表 1 に記入した。沸点温度 (b.p.) における %HCl は文献 1) と 2) とでおおよそ等しいとみなせる。

Gr. 2について、もう一つの報告^{3) 4)}によると、0.13mm/y を与える%HCl は約0.30% (pH 1.16) で文献 2) の値0.34%に近い。 (文献はQ109に所載)

表1 腐食速度0.13 mm/y を与える温度-%HCl/pH の値。

℃	Ti Gr. 2		Ti Gr. 7		文献
	% HCl	pH	%HCl	pH	
24	8.5	-0.60	26.5	-2.1	1
52	4.0	-0.07	20.0	-1.60	1
66	1.8	0.37	16.8	-1.35	1
b.p.	0.20	1.3	4.6	-0.15	1
b.p.	0.34	1.1	3.8 <	< 0	2

塩酸環境での低合金Tiの耐食領域

Q109 1959年 Ti に0.1%以上のPd(または Pt) を加えると腐食速度が急減することが発見された⁵⁾. このときのGr. 7 としての値は 3% HCl では2 mpy であるのが, 5%で9 mpy, 10%で100 mpy であり, 5mpy=0.13mm/y を与える%HCl は3%と5%との間にある. このデータが翌年公表の Shell 社領域図 (Q 108) に使われたのであろう.

A: 温度 - %HCl 図中に前ページShort Lectureの表1の%HCl を書き込み図1 を作成した. これらを結んだ曲線の低温・低%HCl側が可使用範囲である. Gr. 7 がGr. 2 より広い可使用域をもつのは, Gr. 7に含まれる0.12~0.25%Pdの著効による. 沸騰温度におけるGr. 7の可使用限界に近い 5%HCl において, Cr は58000 mm/y という天文学的な腐食速度を示すが, 0.5%のPdまたはPtを加えると0.2 mm/y 以下⁶⁾になる. 同じ効果であらう.

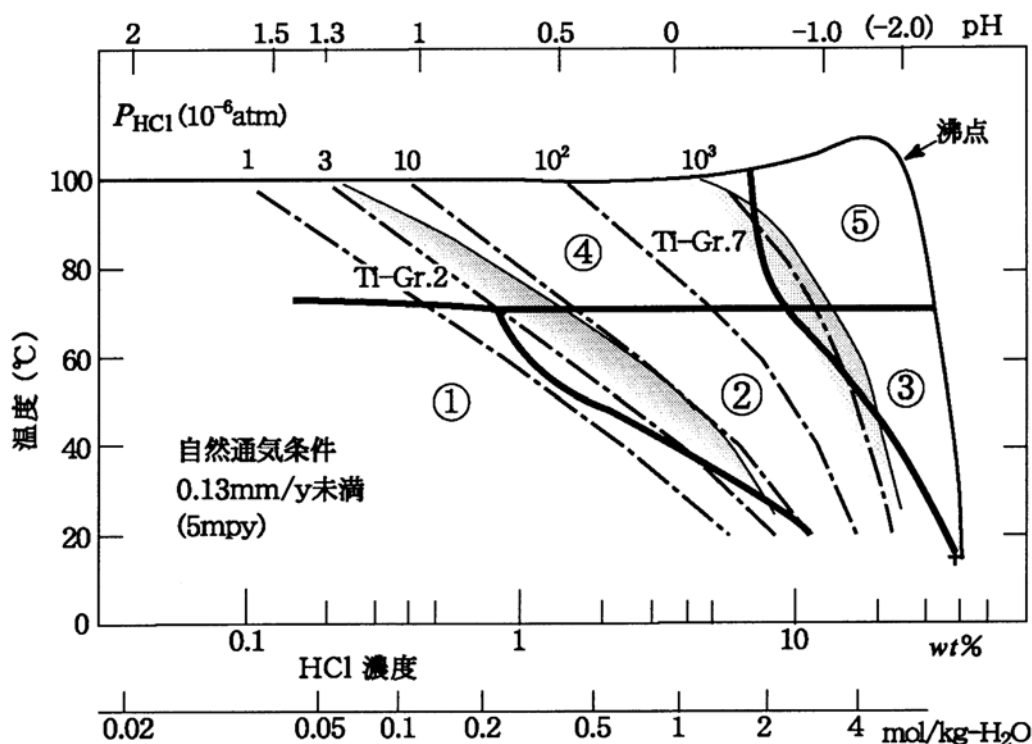


図1. HCl-水環境における Gr. 2, Gr. 7-Tiの耐食領域

- 1) ASM Handbook, Vol. 13 Corrosion, ASM, p. 681 (1987).
- 2) 津森芳勝, 成田憲二, 児山佑二, 上窪文生: 鉄と鋼, 72, 693 (1986).
- 3) 腐食防食協会: 防食技術便覧, 日刊工業新聞社, p. 270 (1986).
- 4) 中山忠行, 小泉達也: 日本金属学会誌, 32, 282 (1968).
- 5) M. Stern, H. Wissenberg: J. Electrochem. Soc., 106, 759 (1959).
- 6) Handbook of Corrosion Data, ed. by B.D. Craig and D.B. Anderson, ASM, p. 415 (1995).

コンクリートの Sulfate Attack とは？

Q110 コンクリートは硫酸イオンに弱いと聞いたが本当か？ 何故弱いのか、その崩壊のメカニズムは？また、対策は？

A1: Sulfate Attackについて

成書¹⁾によると世界には中近東を始め、高濃度のSO₄²⁻イオンを含む土壌は広範囲に分布し、セメント成分と化学反応を引き起こす。そこで起こる反応はナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩で異なっているが、硫酸カルシウムの場合、アルミン酸三カルシウムとのみ反応し、エトリンガイト ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) を作り、割れを引き起こす。SO₄²⁻イオンがセメント成分と反応し、エトリンガイトを析出し、それに伴う膨張圧力によりセメントに割れが入ることをSulfate Attackという。

わが国においても温泉地帯などでSO₄²⁻イオンを多く含む土壌は存在するが、特に、Mg²⁺イオン、SO₄²⁻イオンの豊富な海水はコンクリートにとって非常に攻撃性が強いことは留意されるべきである。

対策としてはセメントの混合比を工夫して、緻密性の高いコンクリートを作ることが第一である。また、JIS R 5210に規定されているセメントの種類には、耐硫酸塩ポルトランドセメントというものがある。これは硫酸塩と反応して膨張性のエトリンガイトを生成する要因となるアルミン酸三カルシウム (C₃A) を4%以下と少なくすることで、Sulfate Attackの発生を抑えようとするものである。このような性能を有することから硫酸塩の多く含まれる環境下の使用が推奨されている。

A2: コンクリート製下水管の場合

材料と環境2003の特別シンポジウムでの松尾先生の講演²⁾によると、下水管のような施設の場合、中を流れる下水の水質、下水管の中の環境条件によっては、下水管の老朽化、腐食が急速に進み、管路の破壊さらには道路の陥没事故として、社会的被害を引き起こす事例が報告されている。

東京都下水道局の統計によれば、図1に示されるような道路陥没事故の件数が報告されている。

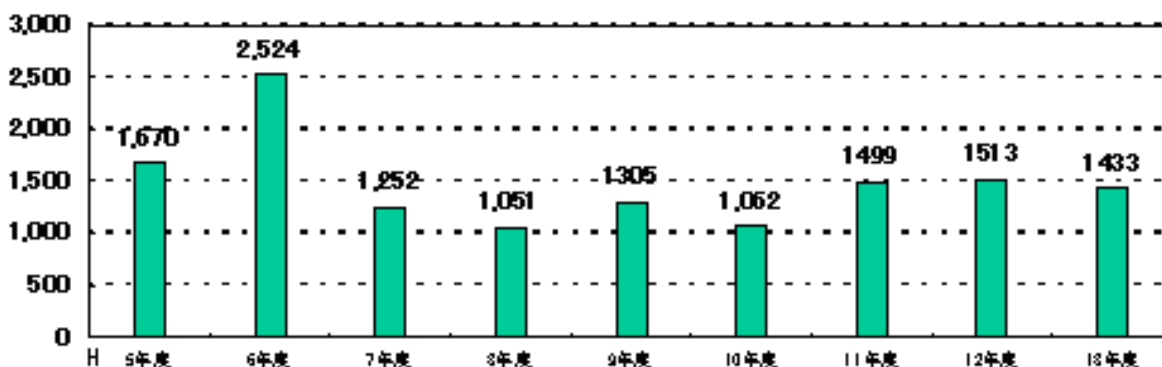


図1 東京都が公表した道路陥没事故件数

道路陥没の原因は、管渠系の不等沈下、接続不良等によるものもあるが、下水管材料の老朽化、腐食の進行によるとされるものが、60%を超えるとされている点は注目すべき点である。

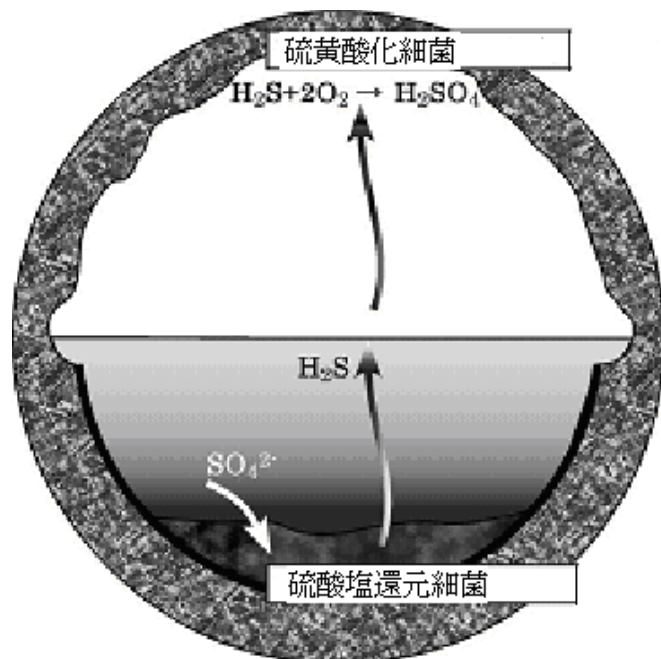


図2. 下水管中でのH₂S, H₂SO₄の発生(模式図)

下水環境では、下水中で硫酸塩還元細菌の作用によってSO₄²⁻イオンから硫化水素 (H₂S) が生成する。H₂S は下水管内の気相に放出され、下水管の管壁に吸着して管壁上で硫黄酸化細菌によって酸化され、また、空気により酸化され、硫酸 (H₂SO₄) に変換される。下水管がコンクリート製である場合、生成したH₂SO₄ により酸と硫酸イオンにより2重に侵食劣化するが、管壁に存在するH₂SO₄ の濃度 (気相中のH₂S の濃度に対応する) によって劣化形態が異なる。管壁表面の付着水のpHがpH < 3 であれば、H₂SO₄ が酸として作用してセメントペーストがCaSO₄・2H₂O で溶解する。pH>3 であれば、SO₄²⁻ イオンとして作用してセメントペースト成分と反応し、エトリングaitを析出する。そ

の結果、析出位置において析出に伴う膨張圧力によりセメントペーストに割れ Sulfate Attack を発生する³⁾。従来この微生物による劣化については酸としての働きのみが強調されてきたが、Sulfate Attack という面を理解することにより、機構が明確になる。微生物は硫酸イオンの濃縮化に寄与しているとも言える。

コンクリート構造物の劣化対策として防食樹脂ライニングが用いられるが、エポキシ樹脂への硫酸の浸入機構、透過速度について実験室的に詳細に検討されている⁴⁾。材料のパフォーマンス研究会の2005年第 1,2 回例会で講演があり、関心を呼んだ。

- 1) V.M. Malhotra : "Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed." John Wiley & Sons, Inc., p.468 (2000).
- 2) 松尾 友矩 : 材料と環境 2003, A-203, p. 66 (2003).
- 3) 小川 洋之, 岡本 健一 : 材料と環境 2005, C-205, p. 305 (2005).
- 4) 久保内昌敏, 枘田吉弘, 酒井哲也, 津田 健, 信田浩二 : 材料と環境 2005, C-208, p. 317 (2005).

目次	No.034 2005年6月1日
廃棄物焼却プラントにおける高温腐食と六価クロム	1 発行者: (社) 腐食防食協会
Short Lecture 塩酸水溶液のpH	4 腐食センター
水冷ステンレスがHClガスと接触すると	5 〒113-0033 東京都文京区本郷1-33-3
復習-塩酸環境での耐食金属	6 (東京プロダクツビル2F)
Short Lecture 塩酸環境でのTiの耐食域とpH _d	7 Tel: 03-3815-1302 Fax: 03-3815-1303
塩酸環境での低合金Tiの耐食領域	8 email: jim@corrosion-center.jp
コンクリートのSulfate Attackとは?	9 URL: http://www.corrosion-center.jp/

ここに掲載された文章および図表の無断使用、転載を禁じます。 ©腐食防食協会