

# 加圧流動層ボイラ層内管へ適用される溶射コーティングのライフサイクルアセスメント(LCA評価)

園家 啓嗣\*・木原 重光\*

Life Cycle Assessment for Spray Coatings Applied to the Heating Tubes of PFBC Boiler

Keiji SONOYA and Sigemitsu KIHARA

**Synopsis :** LCA (Life cycle assessment) is a systematic process used to calculate and evaluate the environmental impacts of products. Because boiler components are now exposed a more severe erosion/corrosion environment by improving efficiency of thermal power plant, it is expected that the use of thermal spray coatings will increase.

The LCA method was attempted to apply to various thermal spray coatings for PFBC (Pressurized Fluidized Bed Combustion) and evaluate the eco-friendly coatings. The result was gained that all the alumina coatings have good characteristics. In fact the  $Al_2O_3$ -40% $ZrO_2$  coating by APS has the lowest environmental impact and the best erosion resistance, it may be considered the most effective coating.

**Key words :** life cycle assessment ; environmental impact ; erosion ; thermal spray coating ; PFBC ; boiler ; alumina coating.

## 1. 緒言

近年、地球環境問題の中で、地球温暖化の原因になる二酸化炭素削減が課題になっているが、その対策の一つとして火力発電の熱効率向上によって二酸化炭素削減法を実用化することが期待されている。例えば、加圧流動層ボイラは、Fig. 1 に示すように石炭専焼加圧流動層複合発電システムに使用されるものであり、従来の石炭専焼火力発電と比較して送電効率は約8~10%上昇する<sup>1)</sup>。加圧流動層ボイラは石炭燃焼時に脱硫剤として石灰石を投入することにより、燃焼とともに高い脱硫率で炉内脱硫が期待でき、また低 $NO_x$ 燃焼で $CO_2$ 排出量も約10%減少できる高効率で環境負荷性の低い新しい発電システムとして注目されている。

この加圧流動層複合発電システムのなかで寿命を左右す

る重要な部材の一つが、層内管(流動層内に設置される伝熱管)材料である。層内管は流動層内でベッド材中に含まれるシリカ、アルミナなどの硬く細かい粒子群の衝突によるエロージョン摩耗が激しいため、管外面には耐摩耗性に優れたセラミックス系材料等をコーティングし、管材には信頼性が高く実績ある耐熱合金鋼を使用することが望ましい。コーティング方法としては溶射が最適と考えられるが、施工過程で大きなエネルギーを消費するとともに、有害な廃棄物または粉塵等が発生し、作業環境的にも高熱、強力な光線、騒音、異臭等を発生することから、環境負荷性の評価が求められている。

環境負荷性評価法としては、製品の原料製造、加工、使用、廃棄に至るライフサイクルで発生する環境汚染物質を科学のおよび定量的に評価するライフサイクルアセスメント(LCA)が現在最も注目されている<sup>2)</sup>。

したがって、本研究では溶射による加圧流動層ボイラ層

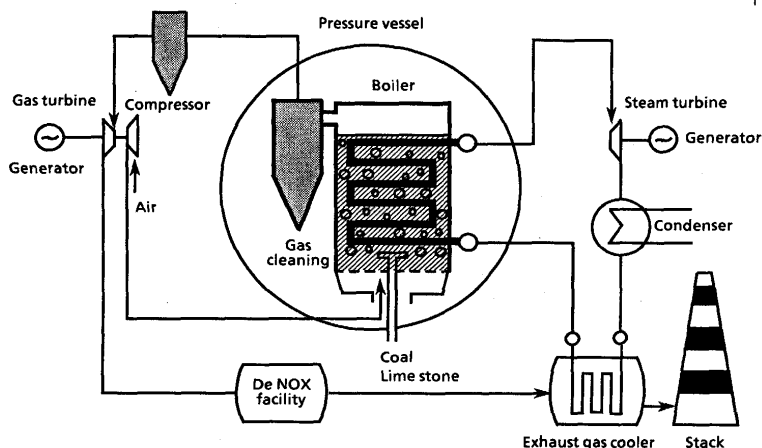


Fig. 1. Schematic diagram of PFBC combined cycle power plant.

平成8年7月12日受付 平成8年9月9日受理 (Received on July 12, 1996; Accepted on Sep. 9, 1996)

\* 石川島播磨重工(株)技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku Tokyo 135)

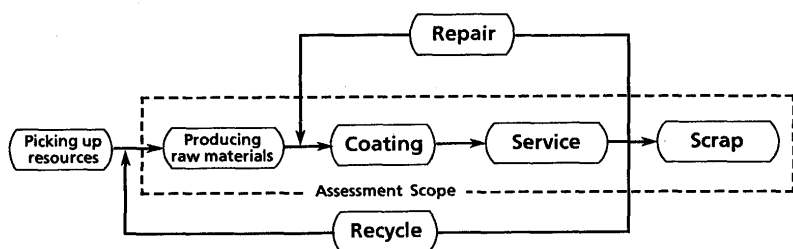


Fig. 2. Life cycle of thermal spray coatings for boiler components.

内管のコーティングに着目し、コーティング材料の製造、施工から使用、廃棄(母管のリサイクルを想定)に至るまで環境負荷(特にエネルギー消費量と人体に最も有害なヒューム発生量等)についてのLCA(Life Cycle Assessment)評価を行った。また、加圧流動層ボイラ内は腐食雰囲気がかほとんどなく、温度も400°C程度なので熱ひずみによるき裂発生を考慮する必要がない。したがって、各種コーティングの高温での耐摩耗性の確認を行い、層内管の使用条件に耐えうる皮膜の探索を行った。

本研究は、平成7年度科学技術振興調整費によるものであり、科学技術庁研究開発局および金属材料技術研究所の関係各位から多くのご指導とご協力をいただいた。関係者に謝意を表す。

## 2. 実験方法

### 2.1 LCA評価の環境負荷性因子

溶射プロセスを用いた加圧流動層ボイラ層内管用耐摩耗コーティングのライフサイクルはFig. 2のように表せる。今回、LCAの適用範囲として原材料製造、溶射加工、製品使用および廃棄までの各工程に対するエネルギー消費量、環境汚染因子としてヒューム発生量およびコストを求めた。なお、エネルギー消費量は消費電力量(kWh)を基準とし、他のエネルギー単位は消費電力量に換算した。

### 2.2 溶射加工

Fig. 3に示すように自溶性合金、サーメット系のクロムカーバイドおよびセラミックス系のアルミナの8種類の材料を大気プラズマ溶射(APS)、高速ガスフレーム溶射(HVOF)およびガスフレーム溶射(GS)によって丸棒試験片(材質STBA22;  $\phi 15.5 \times 40.5$ )に皮膜厚さ300 $\mu\text{m}$ まで溶射した。

なお、溶射前にアルミナグリッドによるブラスト処理を行いエチルアルコールで洗浄した。

自溶性合金は溶射後溶融熱処理(1050°C $\times$ 30分)を施したが、アルミナ-25%自溶性合金は溶射後溶融処理は行わなかった。

### 2.3 溶射皮膜の廃棄

外径40mm、長さ40mmのチューブの表面に自溶性合金、サーメット系のクロムカーバイドおよびセラミックス系のアルミナの8種類の材料を溶射(皮膜厚さ:300 $\mu\text{m}$ )したものを試験材とした。廃棄は、密閉されたブース内でアルミ

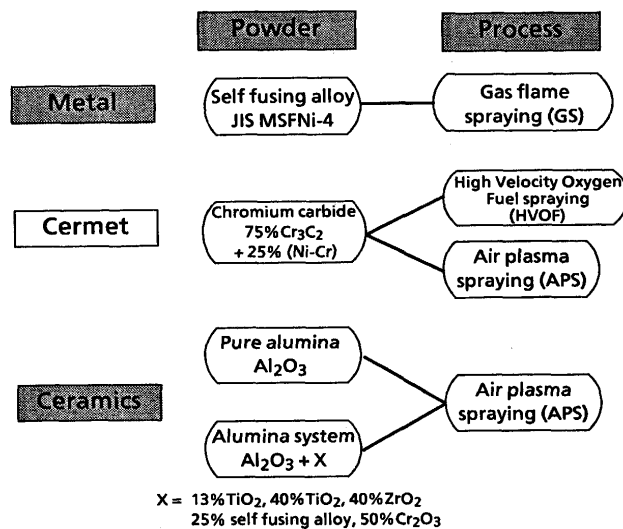


Fig. 3. Powders and coating processes.

ナ研磨剤を用いたブラスト処理により試験材を自動的に回転させて皮膜を完全に除去することとした。

エネルギー消費量は装置の電力に作業時間を掛けることにより求めた。発生するヒューム量は集塵機で集めて重量を測定した。

### 2.4 高温摩耗試験

製品使用段階におけるコーティングの耐摩耗特性を評価するため、Fig. 4に示す流動層内回転式摩耗試験装置を用いて、大気中での高温摩耗特性を調べた。この試験機は実機環境を模擬するため、高温下で形成した流動層中に試験片を埋没し、試験片に回転運動を与えることにより、摩耗損傷を生じさせるものである。試験片は2.2項の溶射加工で作製したものである。

試験条件は、温度:400°C、回転速度:5.0m/s、試験時間:15時間とした。評価は最大浸食深さを測定して行った。なお、温度400°Cは流動層内蒸発管における代表的メタル温度、回転速度5m/sは実際の蒸発管における空塔速度(Vs):1~2m/sから推定したベッド材の衝突速度の予想最高速度であり加速的条件である。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 環境負荷性評価

#### 3.1.1 原材料製造工程のエネルギー消費量

各溶射材料の原単位(材料を生産するための単位重量当た

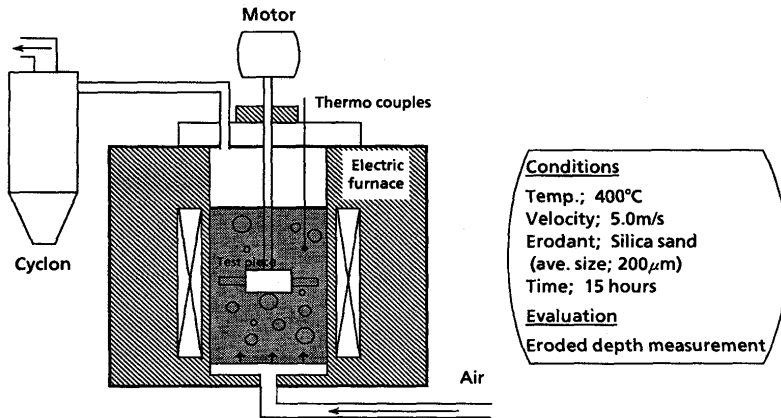


Fig. 4. Schematics of fluidized-bed erosion tester.

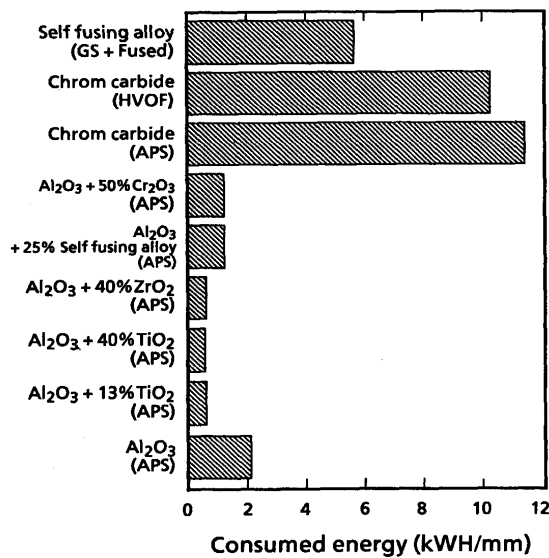


Fig. 5. Comparison of energy consumption for producing raw materials.

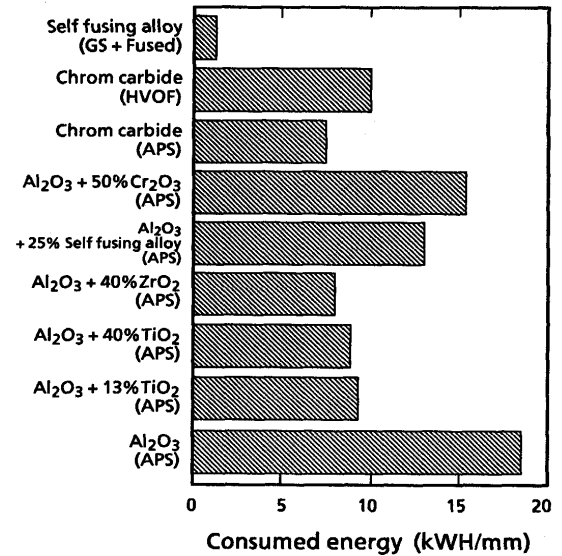


Fig. 6. Comparison of energy consumed by spray equipment.

りの電力量)を考慮した消費電力量を算出した。原単位に関して入手した情報のうち比較的信頼性の高いデータを基準として原材料製造原単位を決定し、自溶性合金：7000 kWh/t、クロムカーバイド：10000kWh/t、アルミナ：5000 kWh/tとした。

Fig. 5は単位皮膜厚さ当たり使用する原材料粉末製造に要する消費エネルギー量を求めたものである。自溶性合金を基準にするとクロムカーバイドは両プロセス(APS, HVOF)とも約2倍、アルミナ系材料は0.2~0.4倍のエネルギーを消費することが明らかとなった。

### 3・1・2 溶射施工工程のエネルギー消費量とヒューム発生量 (1) 前処理段階のエネルギー消費量

前処理に必要なエネルギー消費量を算出した。前処理として粗面化と清浄化処理があり、粗面化工程では、サンドブラスト装置と除塵のための湿式スクラバーを用いた。ブラスト処理で使用する電力量は合計0.28kWhである。清浄化にはエチルアルコールを約10g用い、ブラスト処理ではアルミナを約200g消費した。エチルアルコールの原単位は150 kWh/t、アルミナでは245kWh/tであるとすると<sup>3)</sup>、上記使

用材料の消費電力量は、エチルアルコールで $1.5 \times 10^{-3}$ kWh、アルミナでは $4.9 \times 10^{-2}$ kWhである。したがって、前処理段階で合計 $3.34 \times 10^{-1}$ kWhのエネルギーを消費することになる。これらは、溶射プロセスに共通の値である。

### (2) 溶射施工段階のエネルギー消費量

各種溶射プロセスの消費電力量は、構成装置制御盤、冷水機(クーラ)、溶射電源、回転台(ポジショナー)、ハンドリングロボット、集塵機の実測データをもとに算出した。

Fig. 6は単位皮膜厚さ当たり要する溶射装置のエネルギー消費量を示している。プロセス的に大気プラズマ溶射では大量の電力を使用し、高速ガスフレーム溶射は大量の燃焼ガス(酸素、アセチレン)を使用するため、通常ガスフレーム溶射装置でコーティングした自溶性合金を基準にすると、大気プラズマ溶射では比較的歩留りの良い材質(アルミナ-13%チタニア、アルミナ-40%チタニア、アルミナ-40%ジルコニア)で約7倍、施工時間が長く、最も歩留りの低いアルミナで約15倍のエネルギーを消費していることが明らかになった。高速ガスフレーム溶射によるクロムカーバイドは約8倍のエネルギー消費であった。

Fig. 7は各種コーティング単位皮膜厚さ当たりに消費するガスの製造消費エネルギー量を示している。ガスフレーム溶射による自溶性合金を基準にすると、高速ガスフレーム溶射によるクロムカーバイドは多量の酸素とプロパンを使用するため、約11倍の消費量であった。一方、大気プラズマ溶射によるアルミナ系材料は、フレーム溶射と比較してガスの使用量が少ないため、約0.15~0.45倍のエネルギー消費量であった。

(3) 溶射施工段階のヒューム発生量

溶射施工で発生する環境汚染因子としてはヒューム、有害ガス、強い光線、騒音などがあるが、最も人体に影響が大きいと考えられるヒュームの発生量を調査した。

ヒュームは溶射工程で、溶射粉末がプラズマジェットまたはガス炎により溶滴となって未溶融粉末とともに空气中に飛散する過程で発生する、金属、金属酸化物、セラミックス等の微粒子である。溶射粉末使用量と溶射中に溶着しなかった量の比率(歩留り率の逆数)から、飛散粉塵量を求め、この飛散粉塵の粒度分布が溶射前の粒度分布と等しいと仮定してヒューム発生量を計算した。その結果、クロムカーバイドコーティングはヒューム発生量が14~17g/mm程度

度、アルミナ系では歩留りの低いアルミナを除き3g/mm程度と予測された。自溶性合金は初期粒径が比較的大きいため、ヒューム発生量は最も少なく2g/mmと予測された。

3.1.3 廃棄工程のエネルギー消費量とヒューム発生量

(1) 廃棄段階のエネルギー消費量

30駆動のコンプレッサーを使用したか、自溶性合金皮膜を除去するためには5kWH/mmのエネルギーが必要であった。一方、クロムカーバイド皮膜の除去に必要なエネルギーは2.0kWH/mm, アルミナ系材料は除去が容易なのでエネルギー消費量は0.5~1.5kWH/mm程度であった。

(2) 廃棄段階のヒューム発生量

自溶性合金の皮膜は除去が難しくブラスト処理用のアルミナを多量に使用するため発生するヒューム量も3750g/mmと多い。一方クロムカーバイド皮膜の除去には1500g/mm必要であるが、アルミナ系材料の場合は皮膜除去が容易なのでヒューム発生量も900~1200g/mm程度と最も少なかった。

3.1.4 溶射施工全工程のエネルギー消費量とヒューム発生量

以上の結果をもとに、単位皮膜厚さ当たり溶射施工全工程に消費したエネルギー消費量をFig. 8にまとめた。最も消費エネルギーの少ないのは大気プラズマ溶射によるアルミナ系材料で、自溶性合金がその次であった。高速ガスフレーム溶射によるクロムカーバイドは最も大きい値を示し、自溶性合金の約3倍のエネルギーを消費することがわかった。

一方、エネルギー消費の構成割合では、自溶性合金コーティングは原料製造と廃棄に消費する割合が最も多く、全体の約85%を占めていた。高速ガスフレーム溶射によるクロムカーバイドコーティングは原料製造が30%、装置消費が30%、消費ガスが30%、廃棄が10%程度を占めていた。大気プラズマ溶射によるクロムカーバイドコーティングは原料製造が最も多く55%程度であった。他の大気プラズマ溶射によるアルミナ系材料は全体的に、装置により消費されるエネルギーが大部分を占めることが明らかになった。

Fig. 9は単位皮膜厚さ当たり溶射施工全工程で発生するヒューム量をまとめたものである。ヒュームの大部分は廃棄過程で生じていることが明らかである。最もヒューム発

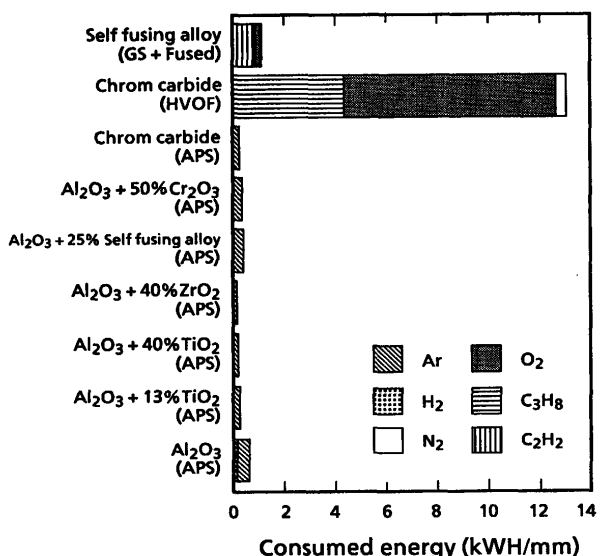


Fig. 7. Comparison of gas energy consumed in various spray processes.

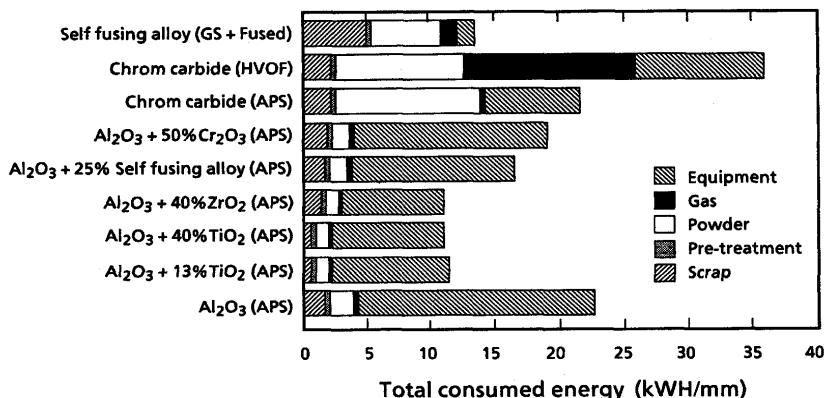


Fig. 8. Comparison of total energy consumption in various spray processes.

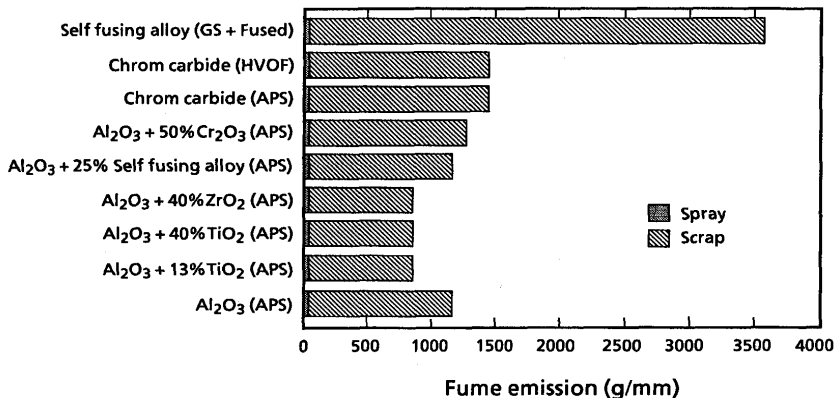


Fig. 9. Comparison of fume emissions in spraying (estimated value).

Table 1. Hazards to the human body in thermal spraying process.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe)	Cr	Mn	Ni	Cu	Co	Mo	B
Self fusing alloy		Z		Z	H, F		H, A	Z	H, A, K	S, B	Z
Chromium carbide		Z		Z	H, F	F, S	H, A				
Alumina	Z	Z	Z	Z							

Z; Pneumoconiosis H; Lung Cancer F; Corrosive irritants S; Nerve poisoning A; Allergy K; Heart trouble B; Anaemia

生量が多いのはガス溶射による自溶性合金コーティングで、次がクロムカーバイドであった。最もヒューム発生量が少ないのは大気プラズマ溶射によるアルミナ系材料で、自溶性合金の約1/4であった。

溶射粉末の人体への障害・中毒の可能性をTable 1に示す<sup>4)</sup>。いずれの成分も人体への障害・中毒の可能性を持つと考えられる。これらの詳細な障害の実例は明確ではないが、最も大きな問題は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のヒュームによる塵肺であると思われる。

3・2 高温摩耗特性評価

使用時の各種溶射皮膜の耐摩耗特性を比較評価した。各種溶射材の流動層内回転式摩耗試験後の損傷深さ測定結果を摩耗速度で整理してFig. 10に示す。自溶性合金溶射皮膜の摩耗速度が最も大きく、クロムカーバイド、アルミナ系皮膜の順に摩耗速度が小さくなる。耐摩耗特性の最も良好な皮膜はアルミナ-40%ジルコニアであり、摩耗速度は自溶性合金の約1/6であった。

3・3 コスト因子の評価

Fig. 11は各プロセスごとの電気、ガス使用量、溶射粉末使用量、溶射所要時間および廃棄時のブラスト処理用アルミナ使用量、ブラスト処理時間を基に、皮膜厚さ1mm当たりの全施工コストを比較したものである。原料が安価で歩留りの良いアルミナ-40%ジルコニアが最も安価で1760円であった。アルミナ-50%クロミアは原料が高価で歩留りが低いため4070円であった。自溶性合金は電力消費は少ないが、原料粉末およびガス消費量が多く廃棄に掛かる費用が高いことから7640円となった。クロムカーバイドは大気プラズマ溶射による施工で21860円、高速ガスフレーム溶射

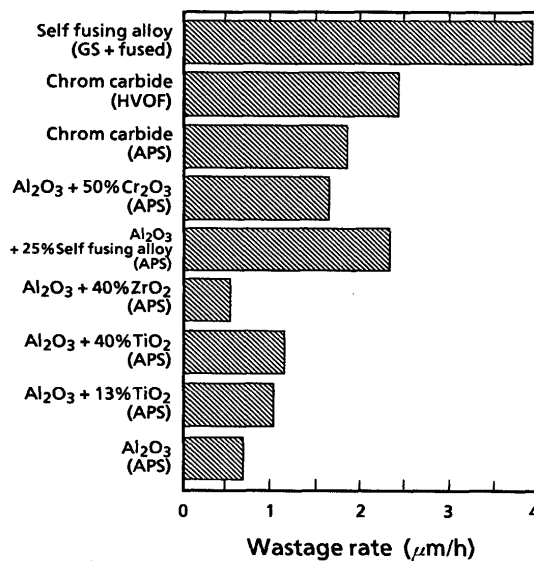


Fig. 10. Comparison of wear rate of various coatings.

による施工で25280円であり非常に高価であった。以上のことから、溶射施工全工程でコストに最も寄与する要因は溶射原料粉末の価格であると考えられる。

3・4 耐摩耗特性を考慮した必要皮膜厚さ当たりの特性比較

溶射コーティングを行う理由は、摩耗による層内管の減肉を防ぐことにより、管の寿命を延伸することである。したがって、各溶射皮膜の摩耗寿命による必要皮膜厚さを求め、必要皮膜厚さ当たりの特性比較を行うことが、使用時を考慮した環境負荷性評価になると考えられる。

Fig. 12は自溶性合金皮膜の摩耗速度を基準とし、その必

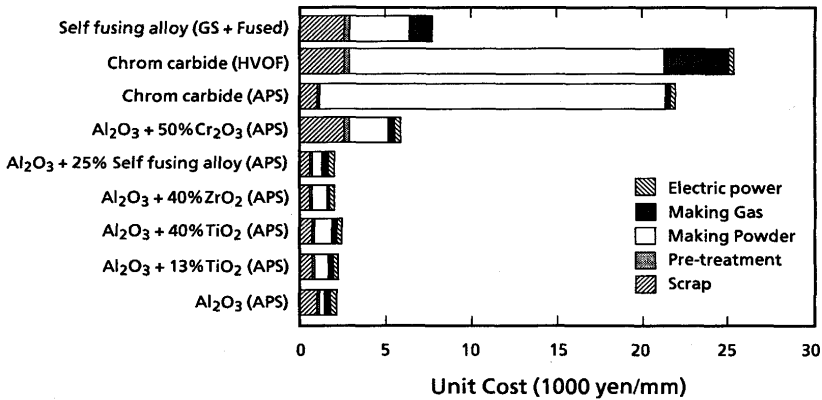


Fig. 11. Comparison of total cost of making various coatings.

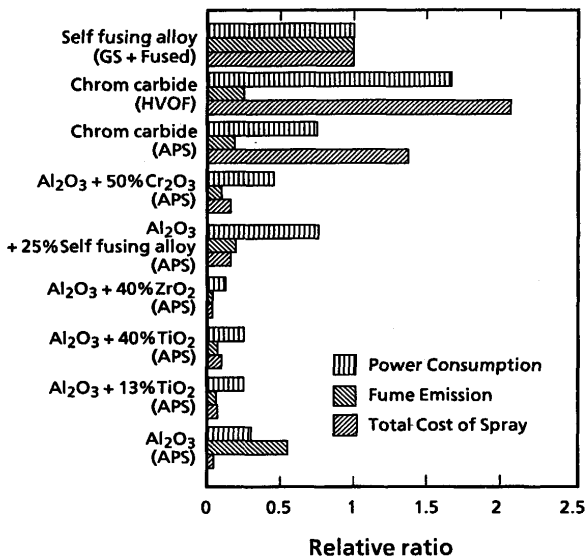


Fig. 12. Comparison of characteristics per need thickness for erosion-resistance.

要皮膜厚さを1mmとしたときの各種皮膜の相対的皮膜厚さを換算し、環境負荷等の諸特性を比較したものである。

高速ガスフレーム溶射によるクロムカーバイドコーティングは大量に燃焼ガスを消費するところから、エネルギー消費量は最も高くなった。大気プラズマ溶射によるクロムカーバイドコーティングは中位にあり、アルミナ系セラミックスはさらにエネルギー消費量が少なかった。最もエネルギー消費量が少ないのは大気プラズマ溶射によるアルミナ40%ジルコニアコーティングであり、自溶性合金の10%程度であった。

環境汚染物質で最も重要な因子であるヒュームの発生量を比較した結果、自溶性合金コーティングの場合は発生量が多く、クロムカーバイドおよびアルミナ系セラミックスコーティングは自溶性合金よりもはるかに少なくなる傾向を示した。

コスト的にはクロムカーバイドコーティングが最も高く、自溶性合金、アルミナ系セラミックスの順にコストが低下

した。特にアルミナ40%ジルコニアコーティングは自溶性合金の約5%であった。これらの差は、溶射粉末の価格によるところが大きいと考えられる。

以上の結果から、大気プラズマ溶射によるアルミナ40%ジルコニアコーティングに代表されるアルミナ系セラミックスコーティングは比較的環境負荷性が低く、耐摩耗特性が良好で安価なコーティングであると判断される。

#### 4. 結言

加圧流動層ボイラ層内管に適用が想定される溶射コーティングについて、溶射材料の製造から溶射施工、使用および廃棄に至るまでの環境負荷に対してLCA評価を行った。得られた結果を以下に要約する。

(1) 各種溶射コーティングの環境負荷性として、単位皮膜厚さ当たりのエネルギー消費量、コストおよび労働環境的に最も問題とされるヒューム発生量の定量的評価が可能となった。

(2) 耐摩耗性を考慮した必要皮膜厚さ当たりの環境負荷特性は大気プラズマ溶射によるアルミナ系セラミックスコーティングが最も少なく、かつ耐摩耗特性およびコスト面で優れていた。一方自溶性合金コーティングはヒュームの多量発生によって環境負荷を高め耐摩耗性も劣っていた。またクロムカーバイドコーティングは耐摩耗特性が比較的良好であるが、原料製造時に大量のエネルギーを消費することによって環境負荷を高めている。

#### 文 献

- 1) 石本礼二, 小俣幸司, 下田博己, 藤井 衛, 安藤 栄, 中村 忍, 古越博文, 中島邦浩: 石川島播磨技報, (1991) 5, 301.
- 2) (社)環境情報科学センター: ライフサイクルアセスメントの実践, 初版, 東京, (1996), 13.
- 3) (社)燃料協会: 新版燃料便覧(増補), 東京, (1974), 305.
- 4) Moss C.E.: Health Hazard Evaluation Report No. Heta-88-136-1945, (1986), 50.