

焚化爐較低溫部之腐蝕與耐蝕鋼材的發展

魏 豐 義* 論述

一、前 言

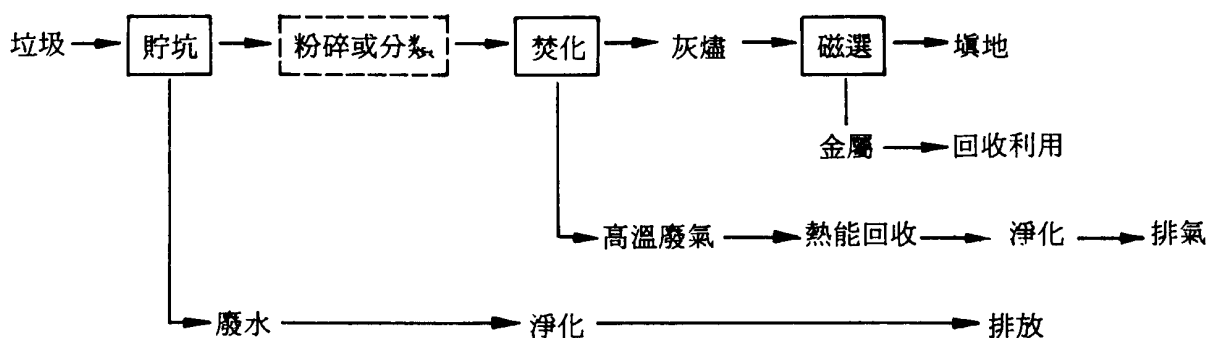
近年來，隨著經濟的發展，全民生活水準也隨之提高，而垃圾的排放量也隨之增加，在以往均以掩埋法為主要之處理方式，部份則採焚化法、堆肥法，其餘則是隨意丟棄或再利用等。近年來，全民環保意識高漲，加上土地取得不易，因此掩埋將逐漸為焚化法所取代，所以政府即已著手興建大小不同之焚化爐，以應處理垃圾之所需。

焚化爐不僅會因大小而有不同之設計，同時也會因廠家的不同，或處理垃圾之種類不同等而有不同的設計，但是均以高溫氧化法將可燃物質轉換成氣體，以減少垃圾體積然後再進行掩埋，其基本流程如下所示：

(1)

焚化爐若按處理時間可分為(1)連續式：持續24小時作用，(2)半連續式，每日操作16小時，(3)分批式：每日只操作8小時。若按燃燒室，可分為(1)流動床法，(2)噴燒式焚化法，(3)燻式焚化法，(4)機械式混燒焚化法；(1)和(2)法，垃圾必須分類，其中(2)法尚須磨碎後才進爐內，但燒完後，便不經磁選過程，而(3)和(4)法，則垃圾不需預處理，目前以(4)者較為廣用⁽²⁾。

焚化爐種類很多，圖1為一典型之示意圖，其設備主要可分成九大類，計量設備，貯存進料設備，燃燒設備，燃燒氣體冷卻設備，廢氣處理設備，廢熱利用設備，通風設備、灰渣排出設備，以及廢水處理設備。其中要特別考慮材質腐蝕問題的有燃燒、氣體冷卻、廢氣處理、廢熱利用，以及



*中國鋼鐵股份有限公司鋼鋁研發處

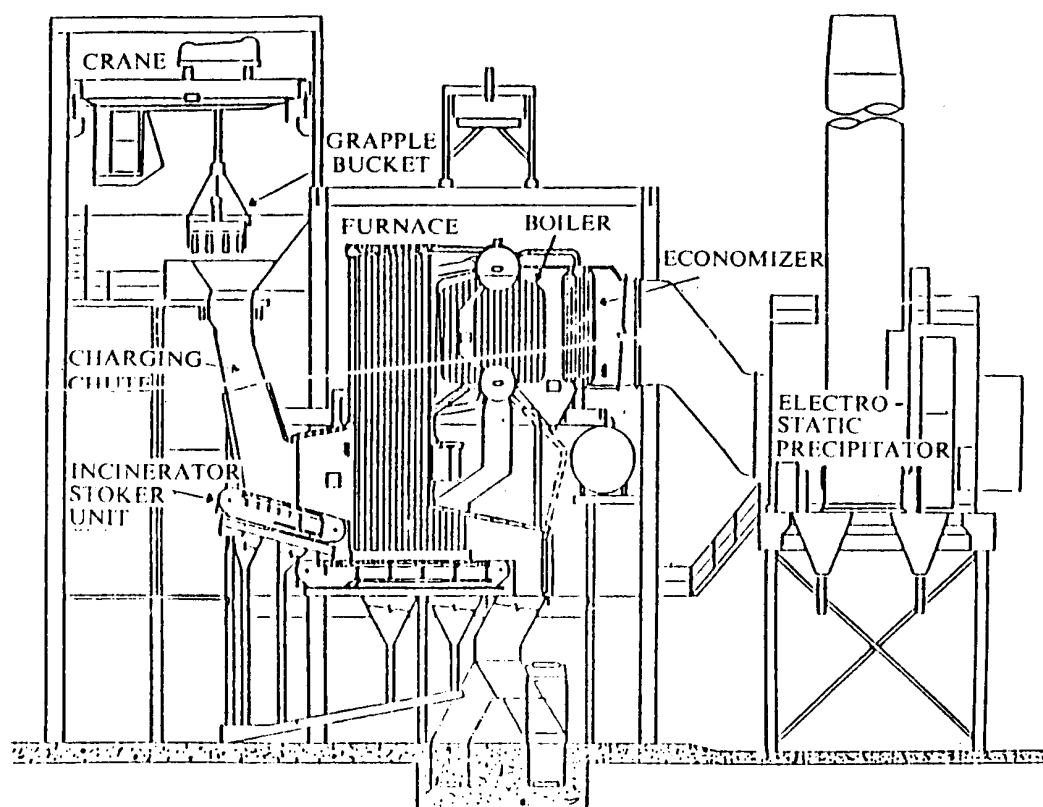


圖 1 Traveling grate system 之焚化爐

通風五類設備⁽³⁾。影響材質腐蝕的因素可分為：(1)環境之氣氛組成，(2)溫度，(3)設計。

氣氛之組成主要由垃圾的組成和燃燒控制條件來決定，表 1 為國內各地垃圾成份調查值，由此可知在煙塵中會含有 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , 以及 SO_2 , SO_3 , HCl , CO , NO_x , 和一些重金屬與戴奧辛等，甚至會有少量 HF 等。

溫度方面，則會因臭味處理方法之不同，焚化爐之燃燒室的溫度會有很大的差異。(1)觸媒法：利用化學物質處理方法，將焚化爐內的臭氣消除，則爐內最高溫只能維持在 600°C 以下，此即一般所謂之低溫焚化處理法，唯其除臭效果只可達約 90%。(2)直接燃燒法：利用在 850°C 以上，臭氣經直接燃燒後，除去率可達 99% 以上，故最廣被採

用。然而為維持最低爐內溫度的要求，爐內溫度常會高於 1000°C 以上，此時又因 NO_x 之生成量會隨溫度上升而增加，故一般均把 1200°C 定為溫度之上限。另外為避免煙囪排出之煙氣為白霧狀，故進入煙囪之溫度希望控制在 140°C 以上，而進入靜電集塵氣的溫度希望在 260°C 左右。

燃燒室之溫度常會高至 1200°C ，故一般金屬材質，除了需考慮抗蝕性質外，高溫的各種機械性質亦需考慮，故一般地面上之焚化爐均要求以耐火材料做內襯，以阻擋熱的外傳，而對其重量和所佔之空間較無顧慮；但在船用焚化爐，則需考慮輕量化、減量化，故耐火材料內襯較不易實施，必須使用優異之金屬材料。

由以上所述，得知焚化爐設備可能存有

焚化爐較低溫部之腐蝕與耐蝕鋼材的發展

表 1 台灣地區垃圾採樣化驗資料 (民國72年 5月至10月採樣3~5次化驗結果之平均值)

採 樣 地 區	分 析 項 目															
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)
單 位 容 積 重 (Ton/m ³)	0.257	0.243	0.228	0.259	0.291	0.323	0.326	0.330	0.398	0.439	0.396	0.386				
物 理 組 成	紙 類 (%)	22.4	21.2	21.6	15.1	18.28	15.69	21.14	15.61	13.44	21.01	11.38	10.76			
	纖 維 、 布 類 (%)	12.3	11.8	9.2	6.3	7.24	3.45	4.47	1.42	4.29	5.97	2.53	1.98			
	木竹、稻草、落葉類 (%)	3.5	5.7	6.6	5.7	3.80	3.12	1.78	3.71	10.94	7.99	8.66	13.21			
	廚 餘 類 (%)	24.3	18.4	19.5	17.0	36.26	42.44	39.93	42.39	25.16	28.39	26.37	29.08			
	塑 膠 類 (%)	12.5	18.0	18.9	12.2	12.85	10.67	8.79	11.21	15.70	11.82	17.39	12.73			
	皮 革 、 橡 皮 類 (%)	1.1	2.7	2.6	0.1	0.47	0	0	1.40	1.63	0.60	1.46	7.09			
	金 屬 類 (%)	5.0	6.9	3.0	5.6	4.42	3.74	3.26	4.72	3.51	2.67	6.12	2.97			
	玻 璃 、 陶 瓷 類 (%)	14.5	8.3	11.1	16.5	6.98	8.04	10.83	11.22	7.12	6.34	9.9	3.12			
	石 頭 類 5mm 以上之土砂 (%)	2.1	3.6	2.8	11.9	3.19	3.05	1.68	1.40	6.56	3.66	5.0	4.91			
	其 他 (%)	2.4	3.3	4.0	9.7	6.51	9.80	9.12	6.92	11.65	11.55	11.19	14.15			
化 學 分 析	水 分 (%)	56.3	54.0	55.9	47.6	59.77	56.28	56.40	58.11	55.89	60.62	54.12	53.13			
	灰 分 (%)	16.6	16.9	15.2	30.3	11.98	19.30	17.06	17.57	18.22	17.68	22.08	17.0			
	可 燃 分 (%)	27.1	29.1	28.9	22.1	28.25	24.42	26.54	24.32	25.89	21.7	23.8	29.67			
	碳 分 (%)	13.29	14.93	13.87	12.06	13.90	12.91	13.72	12.73	11.76	10.51	11.82	12.36			
	氮 分 (%)	1.78	2.00	1.84	1.59	2.28	2.26	2.29	2.31	2.34	2.11	3.66	2.00			
	氧 分 (%)	10.96	11.50	12.57	7.99	11.46	8.66	9.87	8.70	11.05	8.4	7.65	14.74			
	氫 分 (%)	0.56	0.34	0.31	0.28	0.45	0.42	0.48	0.46	0.48	0.45	0.43	0.47			
	硫 分 (%)	0.23	0.16	0.16	0.11	0.13	0.13	0.11	0.10	0.14	0.13	0.14	0.17			
	氯 分 (%)	0.27	0.10	0.15	0.06	0.03	0.04	0.07	0.02	0.12	0.1	0.10	0.13			
	高位發熱量 (Kcal/kg)	1,578	1,784	1,693	1,316	1,464.15	1,529.86	1,196.75	1,395.42	1,321.33	1,135.67	1,310.33	1,454.33			
低位發熱量 (Kcal/kg)	1,144	1,352	1,258	944	982.54	1,069.87	734.69	922.18	859	640.67	860	1,027.67				

資料來源：(1)財團法人中興工程顧問社

(2)台灣省環境保護局

(3)財團法人中華顧問工程司

之腐蝕可概分為(1)高溫腐蝕，(2)融熔鹽腐蝕，(3)結露腐蝕，(4)大氣腐蝕，別外還有沖蝕腐蝕，應力腐蝕等。而在材質上，還可能有潛變、疲勞（或腐蝕疲勞），回火脆化，以及組織改變造成之破損。本文即先介紹焚化爐主要腐蝕之部位，再介紹(2)，(3)，(4)之腐蝕原理以及材料之選用。

二、焚化爐嚴重腐蝕部位⁽⁴⁾

焚化爐各部位是否會產生腐蝕，影響之因素有很多，主要仍是垃圾源，而一般最會

發生嚴重腐蝕的部位主要有三：

1. Scrubber：由於在廢氣中含有酸性物質，因此在 Wet Scrubbing 設備中即會有腐蝕的問題，排除此些主要廢氣之藥劑如表 2 所示，採用之合金一般抗蝕之情形，則如表 3 所示，（此僅可為參考）。

2. Grate：在空氣不足時，會有還原氣氛產生，灰亦會軟化成流體狀，產生嚴重的腐蝕；空氣量多時，常有高溫氧化產生；另外磨蝕亦常發生。

3. Fireside：一般有兩種情形會影響到鍋

表 2 商業上氣體吸附系統之重要程度

Solute	Solvent	Reagent	Degree of Commercial Importance		
			High	Moderate	Low
CO ₂ , H ₂ S	Water		X		
CO ₂ , H ₂ S	Water	Monoethanolamine	X		
CO ₂ , H ₂ S	Water	Diethanolamine	X		
CO ₂ , H ₂ S	Water	Triethanolamine	—	—	X
CO ₂ , H ₂ S	Water	Diaminoisopropanol	—	—	X
CO ₂ , H ₂ S	Water	Methyl diethanolamine	—	—	X
CO ₂ , H ₂ S	Water	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	X		
CO ₂ , H ₂ S	Water	NH ₃	—	X	
CO ₂ , H ₂ S	Water	NaOH, KOH	—	X	
CO ₂ , H ₂ S	Water	K ₃ PO ₄	—	X	
HCl, HF	Water		X		
HCl, HF	Water	NaOH	X		
Cl ₂	Water		X		
SO ₂	Water		—	—	X
SO ₂	Water	NH ₃	—	X	
SO ₂	Water	Xylidine	—	X	
SO ₂	Water	Dimethyl aniline	—	X	
SO ₂	Water	Ca(OH) ₂ , oxygen	—	—	X
SO ₂	Water	Aluminum hydroxide-sulfate	—	X	
NH ₃	Water		X		
NO ₂	Water		X		
HCN	Water	NaOH	X		
CO	Water	Copper ammonium salts	X		

焚化爐較低溫部之腐蝕與耐蝕鋼材的發展

表 3 合金在焚化爐脫硫液和風扇沈積物上之抗蝕程度

Alloy	Corrosion Results	
	Scrubber Solutions	Fan Deposits
Ti6Al-4V	Good resistance	Good resistance
Hastelloy C	Good	Good
Inconel 625	Good	Good
Hastelloy F	Good	—
Hastelloy C-276	Good	—
Hastelloy G	Good	—
Ti75A	Good	—
S-816	Good	Pitted
Carpenter 20	Pitted	Pitted, SCC
Incoloy 825	Pitted	Pitted
Incoloy 800	—	Pitted
316L	Pitted, SCC	Pitted, SCC
310	Pitted	—
446	Pitted	—
Inconel 600	Trenches	—
Inconel 601	Trenches	—
Armco 22-13-5	Pitted	Pitted, SCC
USS 18-18-2	Pitted	Pitted, SCC
Type 304	Pitted, SCC	Pitted, SCC

SCC: Stress Corrosion Cracking

爐管的腐蝕。一為低溫之硫酸或鹽酸之露點腐蝕，主要為垃圾中的氯化物和硫化物會轉為氯氣、氯化氫、二氧化硫和三氧化硫存於廢氣中，而依其濃度，在150°C以下會逐漸凝結，產生高濃度硫酸或鹽酸之凝結液侵蝕材料，因此一般均希望鍋爐管表面溫度不要低於此溫度。另一為高溫腐蝕，在超過約則為碳鋼被侵蝕的速率和溫度的關係。因此在約400°C以上，碳鋼即需以耐火材料來保護。

4. Outside of Incinerator：由於外面大氣400°C就會有氧化、硫化、氯化、以及主要之熔融鹽的腐蝕在鍋爐管或未保護好的爐壁發生，圖 2 為一典型腐蝕示意圖，而圖 3

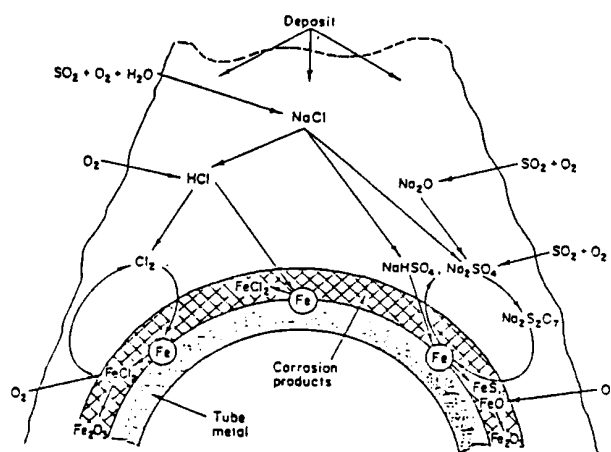


圖 2 解釋焚化爐鍋爐管腐蝕之化學反應流程

含有一些侵蝕性因子，因此外部之鋼筋混凝土或鋼材等金屬容易受到侵蝕而銹蝕，即使

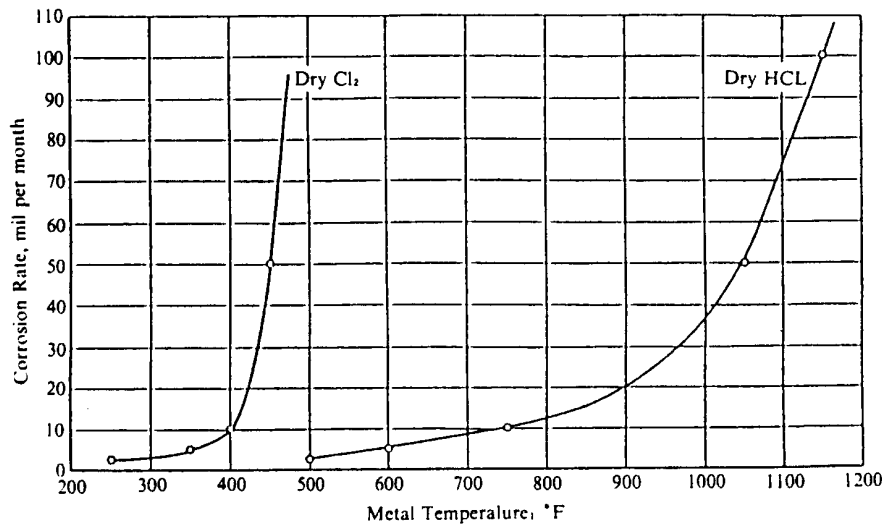


圖 3 碳鋼在氯氣和氯化氫環境下的腐蝕速率和溫度之關係

上漆，亦常無法耐久。

三、露點腐蝕 (Dew Point Corrosion)

露點，以化學觀點是水蒸氣開始凝結的溫度；在氣象學上，則是空氣未經額外之濕度增加或壓力改變而冷卻至飽和的溫度；其實亦可解釋為凝結物從液體表面蒸發的速率與其蒸氣凝結的速率相等時之溫度。露點腐蝕即是飽和蒸氣因冷卻而凝結成液體對材料所造成的腐蝕，此種經由一層一層地結露後才進行腐蝕，因此腐蝕速率受凝結速率與凝結物擴散至材料表面之速率所控制，此與一般材料在液體之腐蝕不同。

由前人之研究顯示，凝結速率與熱傳係數成正比，也就是凝結液之厚度會隨氣體的流速而增加⁽⁵⁾。燃燒廢氣除了水蒸氣外，尚有微量的三氧化硫和鹽酸蒸氣等，它們會使酸液在比水蒸氣露點更高的溫度凝結。凝結的溫度、濃度與三氧化硫（或鹽酸蒸氣）分壓，水蒸氣分壓和物體表面溫度有關，圖 4 即為露點、硫酸凝結濃度和三氧化硫、水蒸

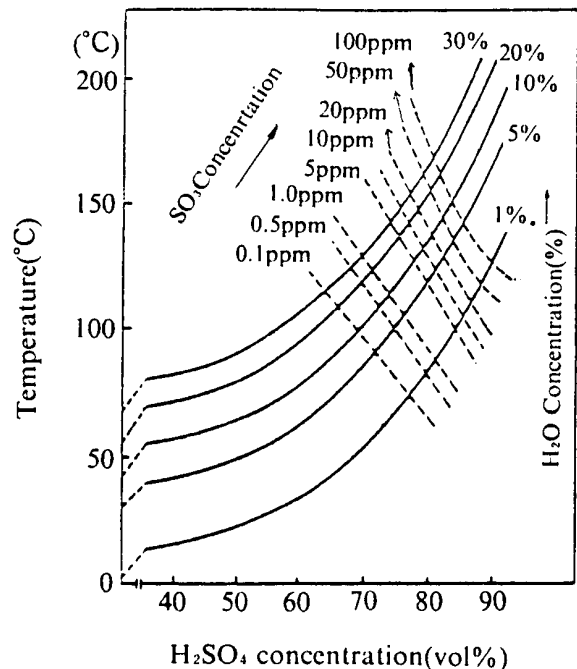


圖 4 露點和燃燒氣體中之 SO_3 及 H_2O 分壓之關係

氣分壓的關係⁽⁶⁾。由於焚化爐會產生硫酸、鹽酸露點腐蝕之部位，主要均以鋼鐵來建造，因此以下就此作進一步之說明。

1.1 硫酸露點腐蝕

硫酸露點腐蝕是由 SO_3 和水蒸氣結合生成硫酸而對鋼鐵材料進行腐蝕，此 SO_3 之生成主要經由二個機構：(1) 火焰中存有之原子態的氧將 SO_2 氧化成 $\text{SO}_3^{(7-9)}$ ，(2) 高溫之金屬表面會有腐蝕生成物生成，如： Fe_2O_3 ， V_2O_5 ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_2$ ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等，其會促使 SO_2 於高溫狀態和分子態的氧進行氧化作用，生成 $\text{SO}_3^{(10)}$ ，另外在 400°C 以下較低溫時，Wickert 亦發現未燃燒的碳有促進 SO_2 氧化成 SO_3 之作用⁽¹¹⁾。

鋼材之腐蝕量和酸液凝結量，以及鋼材表面溫度之關係為許多人研究過，圖 5 為 Flint 和 Kear 兩人⁽¹²⁾之研究結果，其顯示在露點以下約 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 之表面溫度，鋼材腐蝕量和酸凝結量均達一最大值。圖 6 則為實際凝結之硫酸濃度和金屬表面溫度之關係⁽¹³⁾。金屬表面溫度愈高，凝結之酸液濃度則愈高；水蒸氣分壓愈高，凝結之酸液濃度則愈低。

若僅考慮結露腐蝕，則可由圖 7 之軟鋼在無塵燃燒廢氣的腐蝕速率和酸液凝結速率之關係⁽¹⁴⁾，顯示金屬表面溫度在露點以下，腐蝕速率隨溫度之下降而提高，在露點

以下 30°C 時，硫酸凝結量和腐蝕量均達最大值，主要為金屬表面溫度愈低，其與氣體露點間的溫差愈大，酸液愈容易成核，但溫度降得過低，成核的粒子會變大，較容易被氣體所帶走，而造成過飽和硫酸蒸氣，它擴散通過表面酸液層的機率很小，因此凝結的酸液反而會減少，腐蝕量也會變小。圖 7 之極

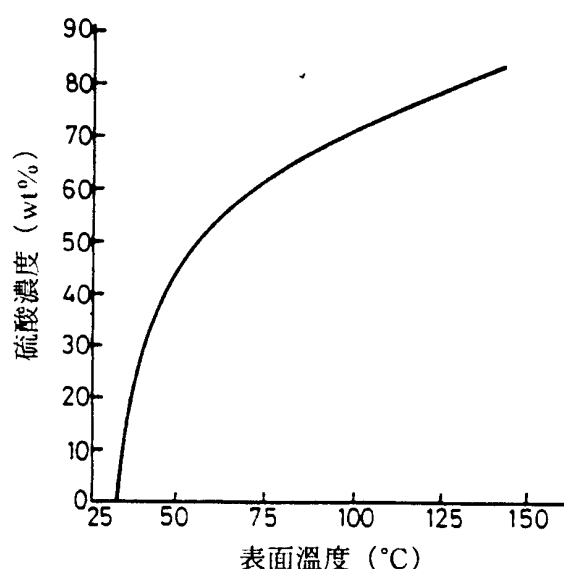


圖 6 水蒸氣含量約為 8% 下，凝結硫酸濃度和金屬表面溫度之關係

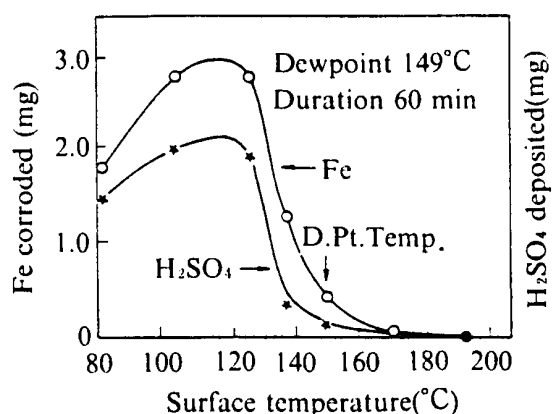


圖 5 鋼材表面溫度和凝結酸液量、腐蝕量之關係

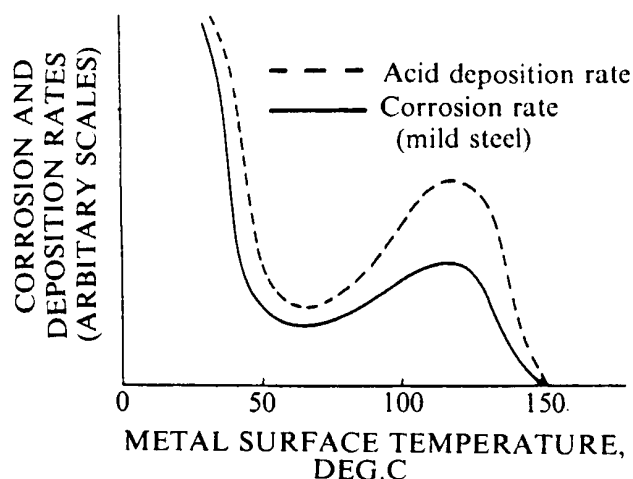


圖 7 酸的沈積量和腐蝕速率與時間之關係

大值隨系統而不同，通常在露點以下20~50℃處。圖7在溫度達更低時（~40℃），因熔於水中之SO₂，CO₂也具腐蝕性，使得腐蝕速率提高。

在焚化爐廢氣中往往會含有相當量的灰和未燃燒碳在設備表面沈積，此種碳有促進SO₂氧化成SO₃之作用，使金屬表面所凝結之硫酸濃度提高。圖8所示為軟鋼，低合金鋼和沃斯田體不銹鋼在此未燃燒碳之硫酸露點腐蝕機構⁽¹⁵⁾。此腐蝕分為三個階段，第一階段是鍋爐剛開始或停止運轉的短時間腐蝕，發生在低溫(<80℃)、較稀硫酸(<60 wt%)中。當鋼材表面溫度升高，即進入第二階段之高溫、高濃度硫酸的腐蝕，其持續

之時間較第一階段長，但較第三階段短。而在第三階段，未燃燒碳會催化Fe⁺²氧化成Fe⁺³。

1.2 抗硫酸露點腐蝕鋼

中鋼依文獻資料已自行開發出含Cr, Cu, Ni, Ti之抗硫酸露點腐蝕鋼(Scr-Ten 2)，並自行建立其抗蝕機構，如圖9所示⁽¹⁶⁾。最初，鋼材被硫酸腐蝕在表面生成一層很薄的FeSO₄·nH₂O鈍態膜，而Fe⁺²從鈍態膜擴散進入酸液的速率很快，以致此鈍態膜不易建立，反應Fe→Fe⁺²也較快；而若酸中含有活性碳且鋼中含Cr，則活性碳被Cr吸附至鋼材表面(陽極)催化了Fe⁺²→Fe⁺³之反應，Fe⁺³擴散至陰極加速Fe⁺³

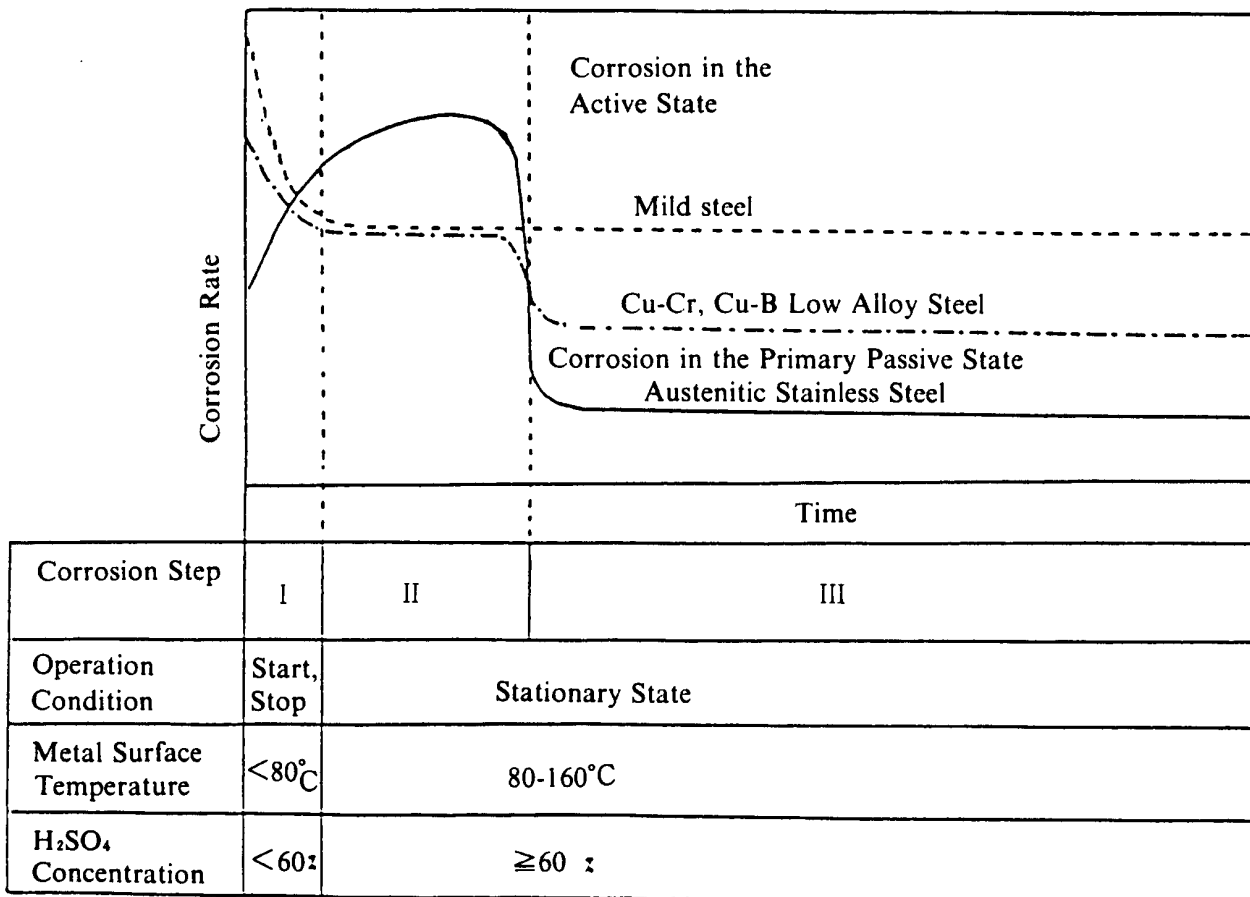


圖8 軟鋼、低合金鋼和奧斯田不銹鋼在含未燃燒碳沉積之環境的硫酸露點腐蝕機構。

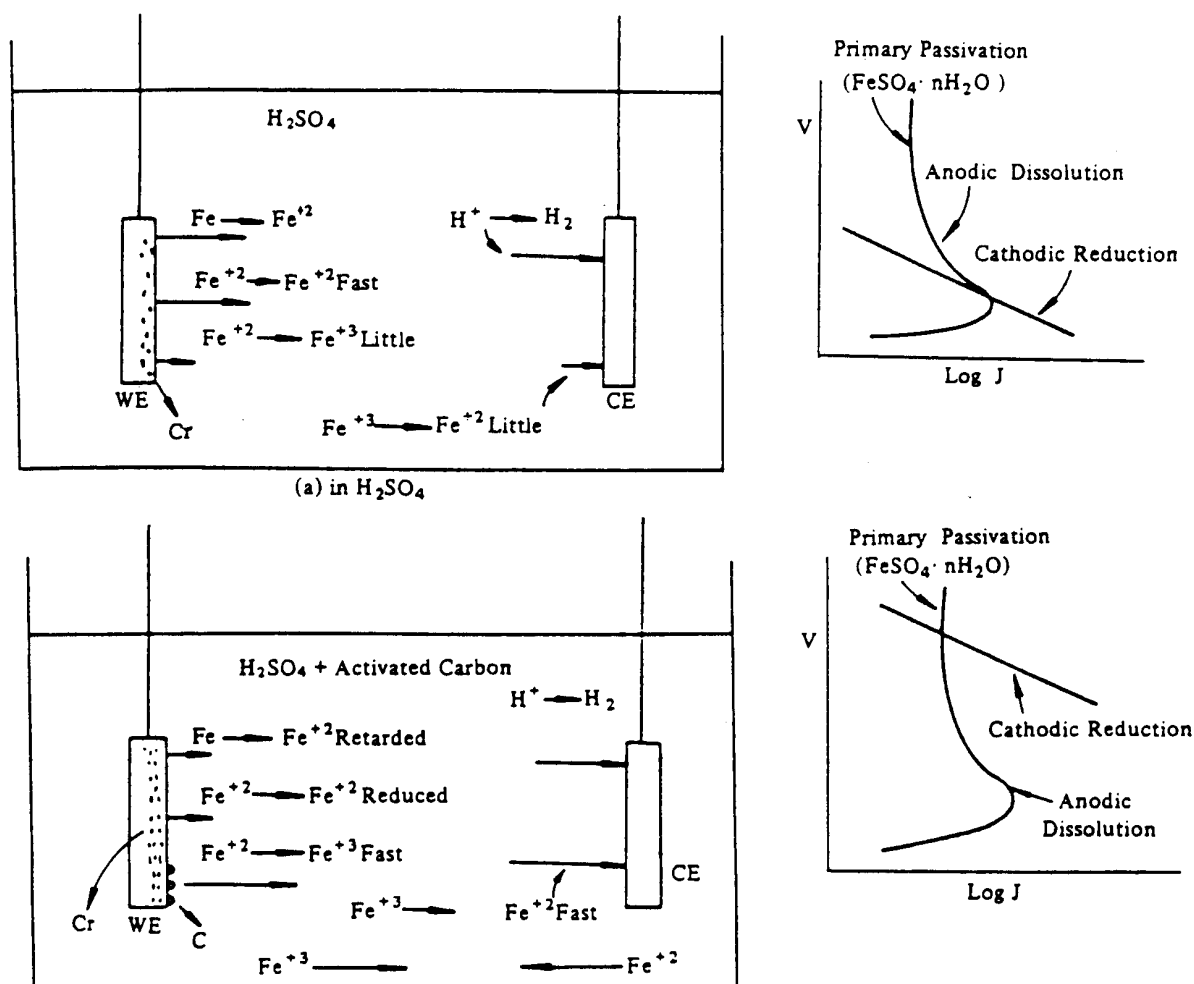


圖 9 滾球抗蝕模型

→ Fe^{+2} 的還原反應，產生的 Fe^{+2} 再擴散回陽極，一面補充 $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ 催化反應所需的 Fe^{+2} ，一面阻礙 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ 的進行，使得腐蝕速率降低。

添加 Cu，主要是提高抗不含未燃燒碳硫酸的侵蝕，其機構在於生成 CuS 的表面保護膜。而添加 Ni 主要在防止鋼材熱軋時產生龜裂。Ti 的添加主要在提高強度。另外此一 Ti，Ni 的添加亦為成大蔡文達教授等人發現有助抗蝕性⁽¹⁷⁾。

發展出之抗硫酸露點腐蝕鋼之典型成份如表 4 所示，經與其它鋼材比較抗蝕性，

可發現其抗蝕優異性，如圖10所示，經銲接後，此抗蝕性能仍然存在，如圖11所示。另外在開發過程，也證實實驗室之結果與現場實際試驗之結果有良好的一致性。同時經銲接試驗，發現本鋼材無銲接冷裂敏感性，銲接接頭之機械性質符合鋼材規格要求，熱影響區內粗晶區之韌性亦無劣化，如圖12所示⁽¹⁸⁾。

1.3 鹽酸露點腐蝕

圖13為鹽酸露點的溫度與水蒸氣和 HCl 濃度之關係⁽¹⁹⁾，顯示 HCl 含量愈多，露點溫度愈高，常見之鹽酸露點溫度是 27~60

表 4 抗硫酸露點腐蝕鋼之一般化學成分

單位：wt%

種類符號	化學成分								
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Ti
SCR-TEN2	0.14 MAX	0.90 MAX	0.025 MAX	0.035 MAX	0.15/ 0.55	0.20/ 0.50	0.50 MAX	0.50/ 1.00	0.15 MAX

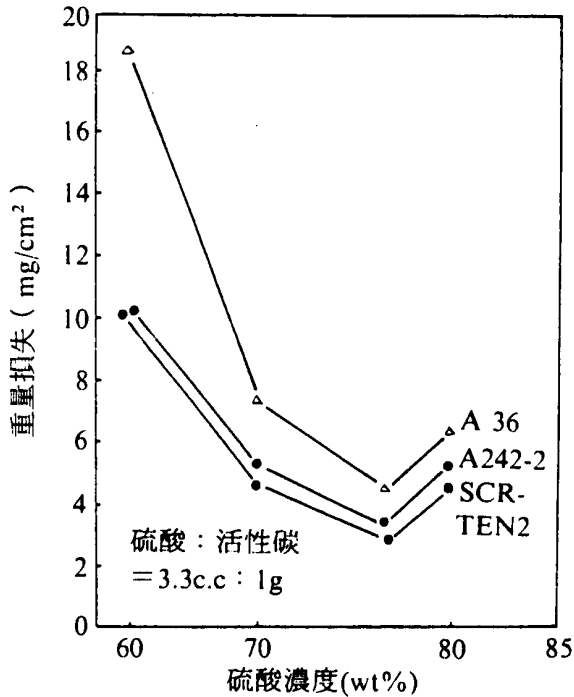


圖 10 中鋼公司所產製之硫酸露點腐蝕鋼和其他結構用鋼在 $100^{\circ}\text{C} \times 24\text{hr}$ 硫酸加活性碳中的腐蝕量。

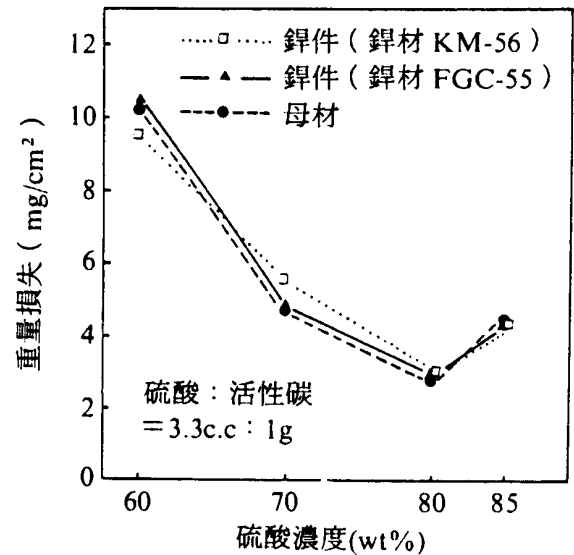


圖 11 中鋼公司所產製之耐硫酸露點腐蝕鋼以 CO_2 半自動方法分別用 KM-56 結構用鋼鉍材和 FGC-55 耐蝕鉍材施鉍後，鉍道和非鉍道部位在 $110^{\circ}\text{C} \times 24\text{hr}$ 硫酸加活性碳中的腐蝕量。

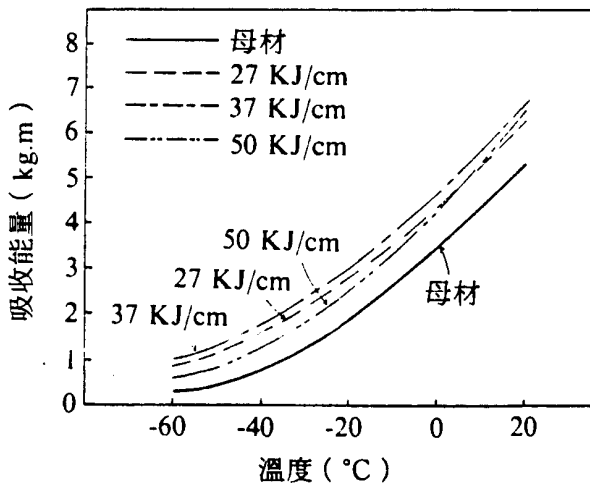


圖 12 SCR-TEN2 在不同鉍接入熱量下之溫度—能量關係圖

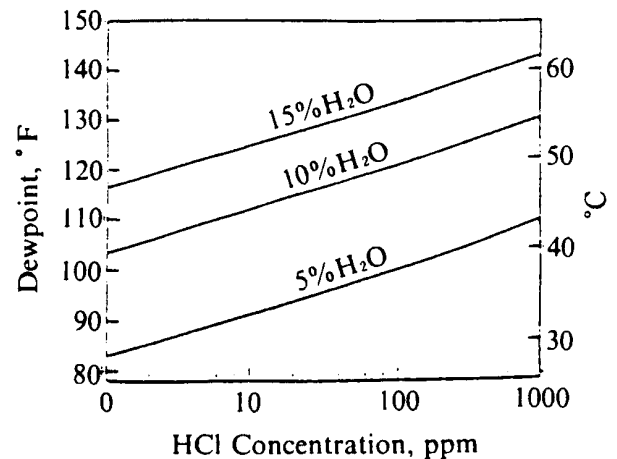


圖 13 露點與氣氛中之 HCl 濃度和含水量的關係

°C，因此在圖14即顯示軟鋼於燃燒廢氣中含800ppm HCl和不含HCl之腐蝕量，於60°C以上的溫度腐蝕量沒差異，主要是HCl沒有結露⁽²⁰⁾。

1.4 防止露點腐蝕的對策

1. 降低垃圾源或燃料之硫、氮含量

硫、氮含量降低不僅可避免露點腐蝕，同時可防止公害，又可減少高溫硫化、氮化之腐蝕。通常燃燒物中硫含量在0.5%以下就不需考慮硫酸露點腐蝕⁽²¹⁾。

2. 使用較低的過剩空氣率來燃燒

燃燒時使用低的過剩空氣率可降低氧的平衡含量，而抑制SO₃的生成，依據Lee和Shih的計算⁽²²⁾，於1% ≤ O₂ ≤ 4%，0.5% ≤ S ≤ 5%下，

$$SO_3 = -27.7 + 4.3S + \frac{29.9}{O_2} - \frac{3.7S}{O_2} + 54.4 \log O_2,$$

SO₃為廢氣中的SO₃含量(ppm)，S是燃料中的硫含量(%)，O₂是廢氣中的氧含量(%)。

過高的過剩空氣率容易產生氧化、熔融鹽腐蝕；但太低則會造成燃燒不完全，故過剩空氣率以能維持安全操作即可。

3. 提高操作溫度至露點以上

依據Pierce公式⁽²³⁾，硫酸露點的溫度(TD, °K)可以下式計算，

$$\frac{1000}{TD} = 1.78 + 0.027 \log P_{H_2O} - 0.103 \log P_{SO_3} + 0.0329 \log P_{H_2O}$$

log P_{SO₃}, P_{H₂O}是水蒸氣分壓(atm.)，P_{SO₃}是SO₃分壓(atm.)。將操作溫度提高至露點以上，可避免露點腐蝕，但溫度提高，可能不利能源之利用。

4. 耐蝕材料的選用

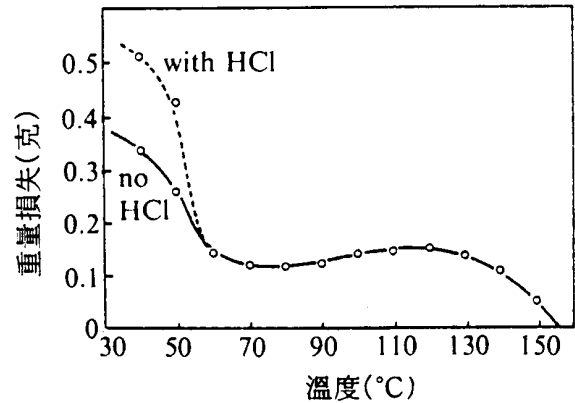


圖 14 Weight loss data obtained on mild steel in the laboratory rig for 7-day exposure period. (SO₂ 1000 ppm, SO₃ 15 ppm, excess O₂ 1.3%, with and without 800ppm HCl).

在高濃度硫酸中，不銹鋼之腐蝕速率比碳鋼、低合金鋼者高很多，因此不適用於硫酸露點腐蝕的環境，雖然在含未燃燒碳之硫酸中，其腐蝕速率比此兩者低，但必須確保含有未燃燒碳，再說不銹鋼價昂，且必須避免孔蝕和應力腐蝕。另於圖10顯示發展出之抗硫酸露點腐蝕鋼(Scr-Ten 2)具有各項優異的特性，價格僅比一般碳鋼貴一點，值得採用。

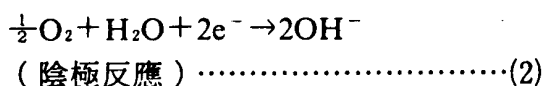
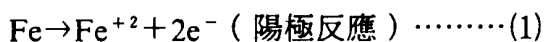
四、大氣腐蝕

影響物件受大氣侵蝕的因子有很多，如：氣候、污染物、應力、沖蝕、磨耗等，而一般以氣候和污染物為主要的影響因子，因此以下即以常用為建造焚化爐之鋼鐵，來探討其抗大氣腐蝕的情形。

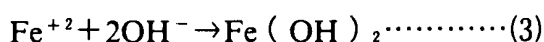
1.1 大氣腐蝕的機構

大氣腐蝕可被認為是一層腐蝕性薄的水膜於鋼材表面腐蝕，腐蝕的作用由供給氧的速率或氧化劑的濃度、溶液PH值、共存的陰離子或複合媒介物(Complexing Agents)的種類和濃度及濕乾循環的頻率(天氣變化

和濕度的變化)所決定。腐蝕最初的反應可簡化為：



若腐蝕環境是鹼性溶液，則 OH^{-} 離子將由陰極反應生成而傳送至陽極，生成白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，是為最初生成物。

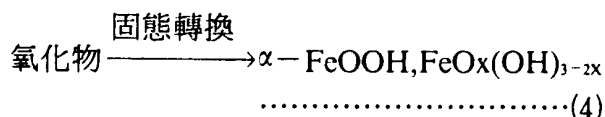
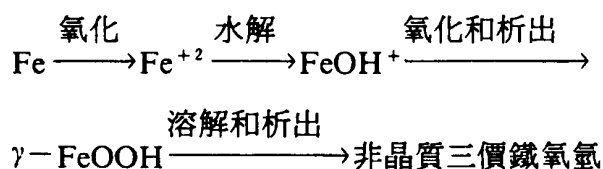


溶液如與大氣接觸，則 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 會被氧化為綠色複合物，再生成 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，此依溶液 PH 值而定。

當鋼材表面之水溶液是中性或微酸性， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不會生成，而會生成不同的二價鐵氫氧化物，此時依存於溶液之陰離子種類而定，此種氫氧化物，會被溶液中的氧氧化，經由綠色鐵銹或(4)式之反應，生成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。

大氣中鋼材表面的水膜一般為酸性，會使鋼材產生如(1)式之反應，再經氧化和析出，生成 $\gamma\text{-FeOOH}$ ，而天氣晴朗會乾燥鋼材表面，而加速 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的析出和結晶化。

雨水中會溶有大氣雜質，包括 SO_2 ，使其 PH 值降低，在如此低 PH 值的水，會溶解 $\gamma\text{-FeOOH}$ ，再經乾燥析出非晶質三價鐵氫氧化物，再由雨水供應的 OH^{-} 離子，經去質子作用，轉換成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。整個腐蝕生銹的過程如下式之反應：(24,25)



乾濕循環加速生銹的過程，尤其是析出和轉換均藉著去質子和去水之作用而造成的。Sugawara 等人⁽²⁶⁾在市郊所得鐵銹主要成分為 $\gamma\text{-FeOOH}$ ，在大氣含 SO_2 之火車站附近，所得鐵銹大部分為 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，這結果與上述生銹過程相合。

一般大氣曝露的鋼材，在鐵銹和鋼材界面，以電子繞射可偵測到 Fe_3O_4 ，這被認為是在鋼材表面被緻密的鐵氧氫氧化物(Ferric Oxyhydroxide)銹層蓋住，氧氣供給受限制而生成的。鋼材曝露在海洋性氣候中，因受海粒子中的 Cl^{-} 之作用會析出 $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ，再經空氣氧化生成 $\beta\text{-FeOOH}$ ^(25,27)，此 $\beta\text{-FeOOH}$ 如同 $\alpha\text{-}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 比 $\delta\text{-FeOOH}$ 及非晶形氧氫氧化物不具保護性。

空氣中若含有 SO_2 ， SO_3 或 NaCl ，其溶解在鋼材表面之水膜中，則會加速侵蝕鋼材，反應機構已被詳細介紹^(28,29)。在工業地區， SO_2 ， SO_3 為影響耐候鋼抗蝕性之一非常重要因子， SO_2 在鋼材上會先和水氣生成亞硫酸，再和鋼材反應，生成硫酸亞鐵，同時銹會自行催化 SO_2 成 SO_3 。

1.2 耐候鋼的耐蝕原理

一般碳鋼在大氣中生銹比耐候鋼於鐵銹和鋼材界面較易產生凹凸不平和生成不均勻的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 鐵銹，而此 $\gamma\text{-FeOOH}$ 經熔解、析出非晶質三價鐵的氫氧化物亦為不均勻，此時之銹層就有許多裂縫，使水、氧和其它腐蝕劑進入，而無保護性。

Chandler⁽³⁰⁾分析碳鋼和低合金鋼上生成之鐵銹，發現溶解性硫酸鹽在黏附性銹的量比在膨鬆銹上者多；而 Copson⁽³¹⁾認為生成鹼性硫酸鹽在填塞銹層之孔洞上扮演一非

常重要的角色，在含 Cu, Ni, Cr 時，當鹼性硫酸銅鹽類是 $[Cu(OH)_2Cu_x]SO_4$ ， x 值依鋼材中所含 Cu 的量而定；然而磷造成的效應卻無法用此加以說明。另外 Matsushima 和 Ueno⁽³³⁾ 將碳鋼和耐候鋼曝露在工業環境下，再以放射性 SO_2 照射，發現在耐候鋼上生成硫酸鹽的速率比碳鋼者低，雖然在耐候鋼上之整個硫酸鹽仍較碳鋼者多。

Misawa^(24,25,27) 認為空氣中含適量的 SO_2 會加速低合金耐候鋼生成保護性銹層，因 SO_2 和空氣中水份吸附在鋼材表面加速腐蝕，生成大量 Fe^{+2} ，亦溶解存於鋼材之 Cu, P, Cr 這均勻分佈之元素離子 (Cu^{+2} , PO_4^{-3} , Cr^{+2}) 會促進生成均勻的 $\gamma-FeOOH$ 銹層，銹的外層經溶解和析出，即生成均勻之非晶質三價鐵氧氫氧化物，覆蓋在鋼材上面，這也就是在圖 15 可見低合金鋼之鐵銹含有水，因水要穿過緻密的非晶質銹層是不容易的。

在海洋性氣候下，Sakashita 和 Sato⁽³⁴⁾ 以量測水合鐵氧化物 (Hydrous ferric oxides) 半透膜之電位來加以說明。當水合鐵氧化物銹層內之氯化物溶液之 $pH < 10.3$ ，則

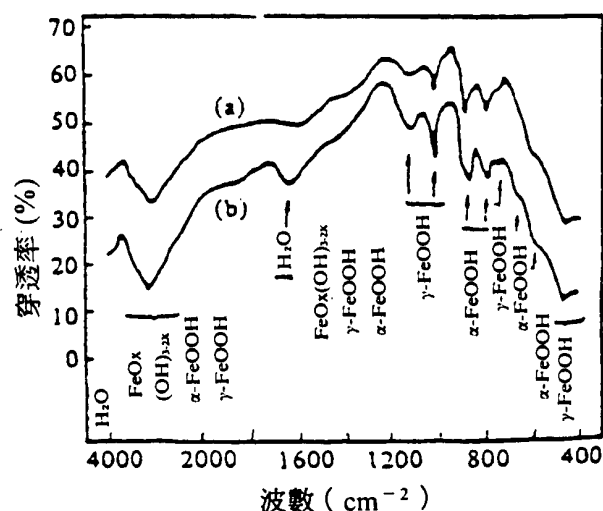


圖 15 (a)碳鋼(b)低合金鋼內層鐵銹之紅外線吸收光譜。

為陰離子選擇性半透膜，當氯化物溶液 $pH > 10.3$ 時，則為陽離子選擇性半透膜。其為陰離子選擇性鐵氧化物半透膜時，會促使陰離子富集和 pH 值降低，使得底材更進一步被腐蝕，如圖 16 所示。鋼中含有 P, Cr, Mo, W 等元素，當生成如 MoO_4^{-2} , CrO_4^{-2} , WO_4^{-2} , PO_4^{-3} 和 SO_4^{-2} 等離子，則會使在 $pH < 10.3$ 氯化物溶液之水合鐵氧化物從陰離子選擇性轉變為陽離子選擇性，阻止底材之進一步腐蝕。

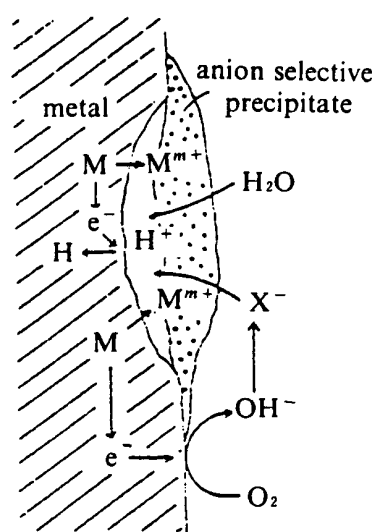


圖 16 Anion-selective corrosion product films accelerating atmospheric corrosion as a result of anion enrichment and acidification beneath the film during corrosion.

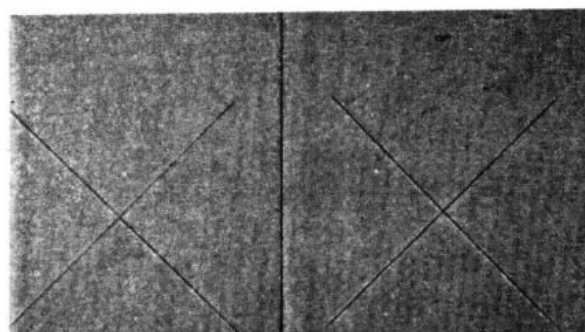
1.3 耐候鋼的開發

台灣為一海島型氣候，環境甚具侵蝕性，因此為因應建築與橋樑等之需求，中鋼公司已開發出 50 公斤級之高耐候性鋼 (Acr-Ten AP)，以及較薄之 Acr-Ten A, AF。其耐候性比僅含 Cu, Cr, Ni 之用於建關渡大橋之一般耐候鋼 (A-588) 為優。主要其 C, Mn 含量較低，同時添加 P，其實

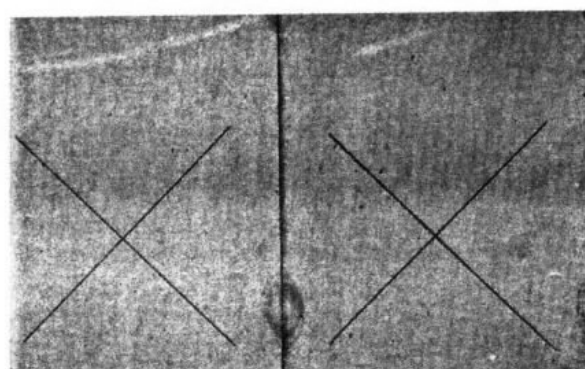
際曝露於大氣之結果，如圖17所示⁽³⁵⁾，可見高耐候性鋼之優異耐候性。利用線性迴歸，並以厚度損失達250 μm 所需的時間做比較，可得表5，6之結果，顯示耐候鋼在含有一些硫化物之大氣中有如其機理所述會有較優之耐候性⁽³⁵⁾。

在上漆耐候性方面，高耐候性鋼亦有較為優異的耐候性，圖17即顯示同樣噴塗環氧樹脂富鋅底漆、環氧樹脂中塗漆和PVC面漆，在經4年3個月之曝露，於臨海工業區和臨海區之碳鋼（SS41）之表面已有輕微銹點生成，而高耐候性鋼（Acr-Ten A）尚未發生。另外在抵抗鹽酸和硫酸之侵蝕上，亦遠較一般碳鋼為優。

在機械性質方面，薄板之Acr-Ten A，AF均能滿足製作貨櫃所需之強度、韌性與加工性之要求；厚板之Acr-Ten AP則能滿足ASTM A242-Typel高強度之要求，韌性方面，即使銲接後仍具有高的韌性衝擊值，如圖18所示。銲接後之最大硬度值均



Acr-Ten A SS41
National Sun Yat-Sen University



Acr-Ten A SS41
(China Steel Corporation)

圖 17 Apperance of SS41 and Acr-Ten A painted by Z-500 + Ar-910 + Emercote U-400 after exposure for 4years and 3 months.

表 5 大氣腐蝕試驗之迴歸係數資料

公式：LogC=LogA+BLogt C=At ^B				C：腐蝕損失（μm） t：時間（月） A,B：常數						
R：迴歸相關係數，R ² 愈趨近於1，迴歸值和實測值愈一致。										
試 驗 場 所	SS 41			A 588			ACR-TEN AP			
	A	B	R ²	A	B	R ²	A	B	R ²	
中 鋼 公 司	15.16	0.505	0.99	19.85	0.364	0.99	18.05	0.332	0.98	
中 山 大 學	14.84	0.486	0.98	12.70	0.488	0.98	18.48	0.444	0.99	
清 華 大 學	15.24	0.574	0.99	14.98	0.516	0.99	14.23	0.477	0.99	

表 6 厚度損失達 250 μm 所需的時間比較

試 驗 場 所	所 需 時 間 （ 月 ）			時 間 比 較	
	SS 41	A 588	ACR-TEN AP	ACR-TEN AP/SS 41	ACR-TEN AP/A 588
中 鋼 公 司	256	1059	2756	10.77	2.60
中 山 大 學	335	451	735	2.19	1.63
清 華 大 學	131	233	406	3.10	1.74

焚化爐較低溫部之腐蝕與耐蝕鋼材的發展

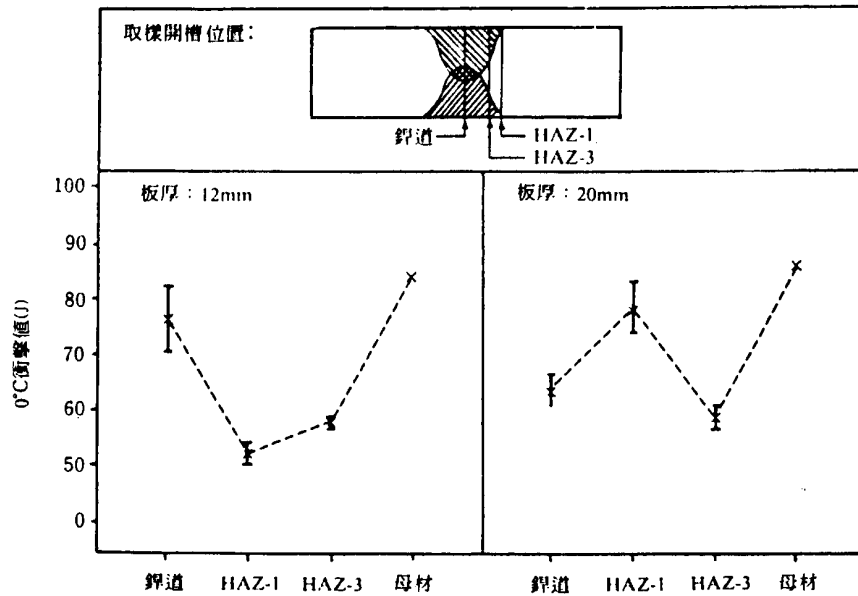


圖 18 鉚道衝擊試驗結果

在 $HV_{(10)} 300$ 以下，遠低於國際鉚接學會之希望值 $HV_{(10)} 350$ 以下；而在冷裂敏感性方面，小於 20m/m 厚者均可不必預熱， 30m/m 預熱至 85°C ， 40m/m 預熱至 110°C 即可完全避免冷裂之發生⁽³⁶⁾。

五、熔融鹽的腐蝕

在焚化爐內會產生熔融鹽腐蝕主要來自灰及鹽類的沈積，其一般含有陽離子，如：鹼金屬或鹼土金屬離子 (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ,

Ca^{+2} , etc) 及腐蝕生成物的離子 (Fe^{+2} , Ni^{+2} , ……), 陰離子有 Cl^- , CN^- , SO_4^{-2} , NO_3^- , PxOy^{-2} , BxOy^{-2} , SixOy^{-2} 等，此類熔融鹽熔點低，如表 7, 8 所示，此些鹽類熔融後易和金屬或金屬氧化物作用，加速金屬的腐蝕。

熱腐蝕和水溶液的腐蝕很類似，只是電解質分別為熔融鹽類和水，另外熱腐蝕的實驗必須以薄膜來測，以和實際腐蝕情形相同，若膜較厚，則氧的擴散就會有所不同，

表 7 純金屬鹽之熔點

鹽	熔點 ($^\circ\text{C}$)	鹽	熔點 ($^\circ\text{C}$)
LiCl	613	NaNO_2	271
NaCl	801	Li_2SO_4	875
KCl	776	K_2SO_4	1076
NaF	998	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	618
NaOH	318	$\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$	654
KOH	360	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	624
K_2CO_3	891	$\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$	646
Na_2CO_3	858	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	694
KNO_3	334	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$	690

表 8 共熔融鹽類之熔點

熔 融 鹽 系	組 成 (mole %)			熔點 (°C)
	A	B	C	
LiCl-KCl	59.5	40.5	—	352
NaCl-KCl	50.0	50.0	—	670
LiF-NaF-KF	46.5	11.5	42.0	454
NaNO ₃ -KNO ₃	50.0	50.0	—	220
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	43.5	31.5	25.0	397
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	80.0	20.0	—	830
Li ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	71.6	28.4	—	535
NaHSO ₄ -KHSO ₄	53.5	46.5	—	125

而在金屬上放薄的 Molten Salt Film，再裝各種測量電壓、電流等裝置，且於高溫狀態，所以實驗不易進行。一般測試方法以(1)浸漬方式，則其重量損失，(2)電化學方法，測其極化曲線，說明腐蝕之難易程度。

水溶液和熔融鹽類最大不同是水溶液定一 pH 值，而熔融鹽類則考慮氧離子 (Oxygen Anion) 的濃度，它和水溶液中的氫離子作用是一樣的，氧氣可跟電子作用生成陰離子 (Anion)，其作用就如同放一個電子在熔融鹽中，此時電位由氧離子濃度和氧的分壓來決定。氧離子對金屬在高溫腐蝕的關係，可以下式來說明，

(1) $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + \text{O}^{-2} \cdots \cdots \text{Acidic Corrosion}$

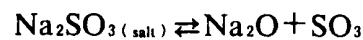
$$K_E = \frac{[\text{Fe}^{+2}][\text{O}^{-2}]}{(\text{FeO})} = \exp\left(\frac{-\Delta G_E^\circ}{RT}\right)$$

(2) $2\text{FeO} + 2\text{O}^{-2} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_4^{-2} + 2\text{e}^- \cdots \cdots \text{Basic Corrosion}$

氧離子濃度高，會產生鹼性腐蝕，濃度低為酸性腐蝕。這裡的腐蝕是熔融鹽會把金屬表面氧化膜溶解掉，在氧離子濃度高，叫鹼性 (Basicity)，氧離子濃度低時叫酸性 (Acidity)，由上兩式可知在此兩種情況下，都會把鐵的氧化膜溶解掉，無法保護下層的金屬

，而繼續進行腐蝕。

圖 19 為在一定溫度下，Ni 和 Na 金屬之 Basicity Diagram⁽³⁷⁾，這與水溶液的 pH-E 圖是一樣的，由圖上可知在何種情況下會有那種腐蝕生成物。



$$K = \frac{P_{\text{SO}_3} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}$$

$$a_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 1$$

$$\log P_{\text{SO}_3} + \log a_{\text{Na}_2\text{O}} = \log K$$

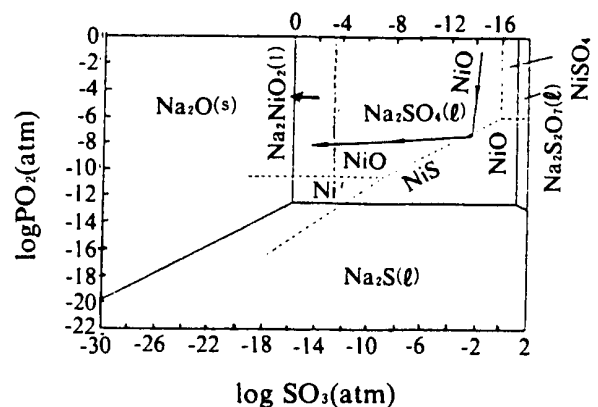
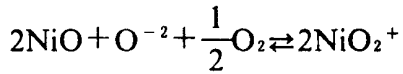


圖 19 Ni-S-O 和 Na-S-O 系統之平衡相圖及 Ni 在熱腐蝕之反應路徑⁽⁴⁾

由上式可看出，以 $\log a_{\text{SO}_3}$ 和 $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ 來定它的鹼性度是一樣的。Ni 在鹼性的反應 (Basic Dissolution) 為，



酸性反應 (Acidic Dissolution) 為，

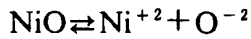
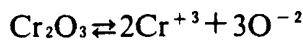


圖 20 為 Ni^{+2} 濃度和鹼性度之關係。此乃將 Ni 放入盛有 Na_2SO_4 的鉗鍋中，於不同鹼性度下，測 Ni^{+2} 濃度，在強鹼和強酸下， Ni^{+2} 濃度較高，也就是 Ni 被腐蝕得較嚴重，於近中性處最不易被腐蝕，此與水溶液者相似。而對被認為保護性甚佳之 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，其在 Na_2SO_4 熔融鹽之情形，則如圖 21 所示⁽³⁸⁾，其酸性反應分別為，



鹼性反應，則為，

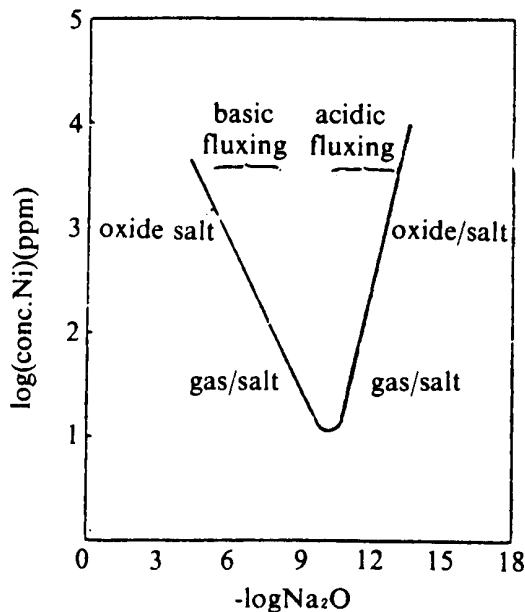
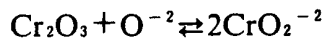
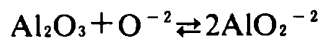
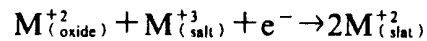


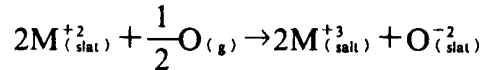
圖 20 NiO 在 1200° K 下之熔融 Na_2SO_4 的熔解度曲線⁽⁴⁾

當於鹽類和大氣界面之氧含量很高時，上面兩式會向左邊反應，再度析出 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 。另外在 1200° K 下，於氧和硫含量高之 Na_2SO_4 鹽類中， Al_2O_3 亦會反應生成 NaAlO_3 ， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，而不具保護性；同樣的， Cr_2O_3 亦會生成 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。若生成硫化物，如： Al_2S_3 和 CrS 比 FeS 和 NiS 等仍較具保護性，因缺陷密度較低。

利用電化學和化學反應的模式來解釋熔融鹽類的腐蝕，其反應機構如圖 22 所示⁽³⁹⁾。陰極反應 (氧化物/鹽類界面) 為，



陽極反應 (鹽類/氣體界面) 為，



這種熔融鹽的熱腐蝕，Cr 是合金中很重要的抗蝕元素，在小於 15wt% 下，合金較易受侵蝕；另外 Ti 也是一有益之元素，而 Mo 和 Al 是為有害，致於 Ta 和 W 很少有

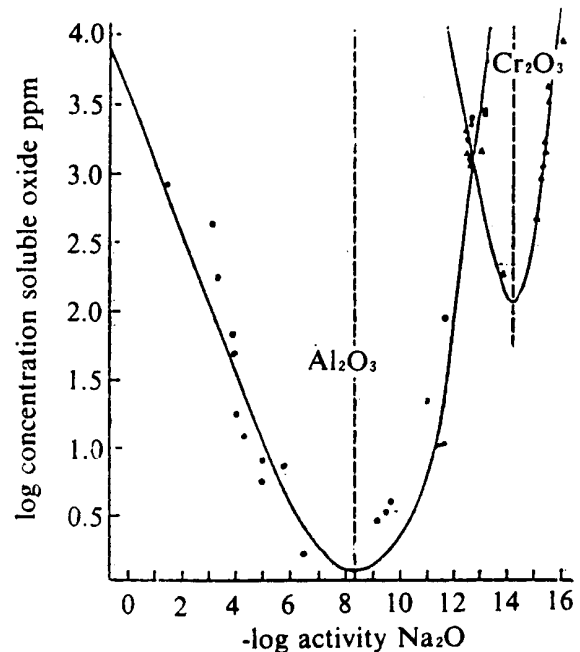


圖 21 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 在 1200° K 之熔融 Na_2SO_4 鹽中之熔解度曲線⁽⁴⁾

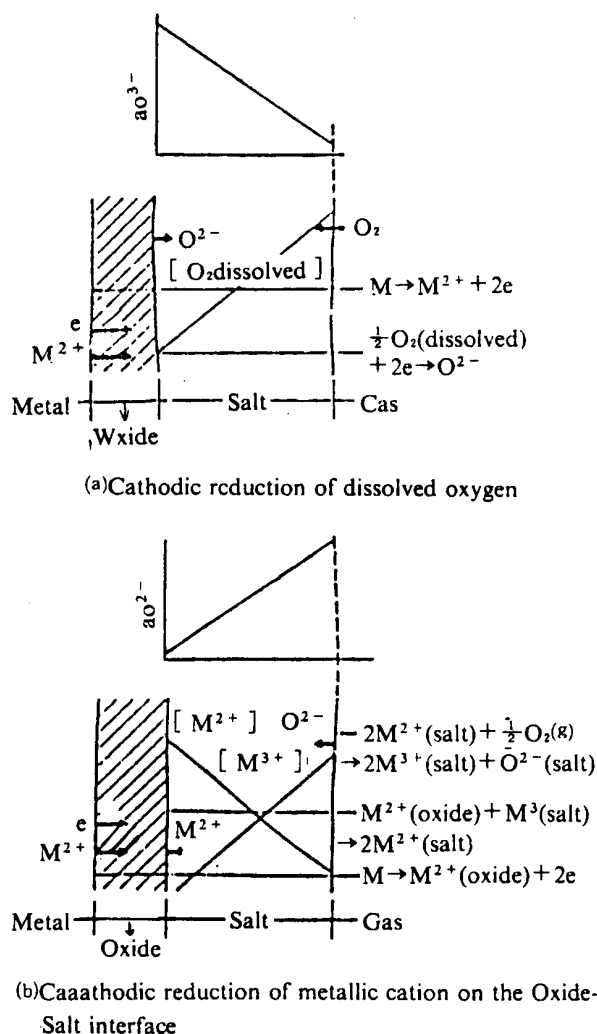


圖 22 在熔融鹽中，以電化學和化學的模式表示熱腐蝕之陰極還元反應過程⁽⁷⁾

有效應。對爐壁或管壁而言，一般較易形成高硫、低氧之氣氛，加上有此低熔點之沈積物來加速侵蝕，如形成 $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 之鹽類，此時沃斯田體不銹鋼要比一般碳鋼和 Cr-Mo 鋼之抗蝕性為佳，而高 Cr 之合金鋼會有更優之抗蝕性⁽⁴⁰⁾。

六、總 結

焚化爐主要因垃圾源之不同，會產生不同的氣氛，造成各種腐蝕的發生，一般在高

溫區，均有耐火材料保護，但其可能崩裂，同時 Grate (爐格) 尚須用金屬或噴覆耐高溫、耐磨層，故高溫區之金屬抗蝕性仍須防範；在中溫區，則有灰和鹽沈積產生之熔融鹽腐蝕，Cr 較高之合金在此有較佳之抗蝕性，但在某些狀況下，沃斯田體不銹鋼未具有良好的耐蝕能力，這是值得注意的；在低溫區，已逐漸採用內襯處理，尤其會有大量凝結液生成的區域，但其耐用之程度仍在評估中，主要會受許多因素所影響，因此採用耐硫酸露點腐蝕鋼已成一趨勢，致於鹽酸結露則以保持稍高之溫度來避免之，一般均不會發生。在曝露於大氣部份，因應美觀和抗蝕的需求，採用高耐候性鋼再塗上抗紫外線及稍抗酸的有色塗料將是很好的選擇。

參考資料

- (1) 莊進源；“台灣地區垃圾處理現況及展望”，環保局，BEP-74-04-006。
- (2) 陳友忠；“焚化爐的發展及其設備需求”，(1985)。
- (3) “垃圾焚化處理設施設置規範”，環保局，BEP-73-04-004。
- (4) Calvin R. Brunner; “Incineration Systems”, Govenment Institntes, Inc., (1983).
- (5) T. Land; J. Inst. Fuel, 50 (1977) 68.
- (6) “Sulfur Dew-Point Corrosion Resistant Steels”, Nippon Steel Corporation.
- (7) A. Dooley and G. Wittingham; Trans. Faraday Soc., 42 (1946) 354.
- (8) G. Wittingham; J. Appl. Chem., 1(1951) 382.
- (9) G. Wittingham; Trans. Fardays Soc., 44 (1948) 141.
- (10) W. F. Hanlow; J. Inst. Fuel 32 (1959) 120.
- (11) K. Wickert; Werk. U. Korr., 16 (1965) 1048.
- (12) D. Flint and R. W. Kear; J. Appl. Chem., 1 (1951) 388.
- (13) W. D. Halstead and J. W. R. Talbot; J. Inst. Energy, (1980) 142.
- (14) D. Lampert; Brown Boveri Rev., 10 (1978)

- 691.
- (15)小若正倫，長野博夫；日本金屬學會誌，34 (1970) 32.
- (16)Y. N. Chang; Anti-Corrosion, May (1985) 7.
- (17)蔡文達，張行；“合金元素對 Cu-Cr 低合金鋼在重油燃燒系統中之耐蝕影響研究”，中鋼 TRC-76-025, (1988).
- (18)Y. N. Chang and W. R. Horng; SEAIISI Quarterly, Vol. 19-2, April (1990) 35.
- (19)H. H. Krause and V. K. Sethi; A DOE Newsletter, Feb. 1, (1990) 5.
- (20)D. B. Meadowcroft and W. M. Cox; “Dew-point Corrosion Mechanisms and Solutions”, pub. in “Dewpoint Corrosion” Ed. by D. R. Holmes, Ellis Horwood Publishers, U. K., (1985) 23.
- (21)黑田博，繩田豪；“重油鍋爐低溫部腐蝕”火力發電，16,7 (1956) 27.
- (22)K. M. Lee and Y. S. Shih; Energy, 10, 7 (1985) 785.
- (23)R. P. Pierce; Chem. Engineering, 11, Apr. (1977) 125.
- (24)T. Misawa; Corrosion Science, 14 (1974) 279.
- (25)T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, ibid., 14 (1973) 131.
- (26)H. Sugawara et. al.; J. Soc. Materials Science, Japan, 17 (1968) 710.
- (27)T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira; Proc. of 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, Japan (1972) 775.
- (28)K. Barton; “Protection Against Atmospheric Corrosion”, John Wiley & Sons. (1972).
- (29)G. Wranglen; Corrosion Science, 14 (1974) 331.
- (30)K. A. Chandler and J. F. Stanners; Proc. of 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York, 1963, NACE (1966) 325.
- (31)H. R. Copson; Proc. of ASTM, 45 (1945) 554; JISI, 196 (1960) 335.
- (32)W. H. J. Vernon; Trans. Faraday Soc., 31 (1935) 1678.
- (33)I. Matsushima and T. Ueno; Corrosion Science, 11 (1971) 129.
- (34)M. Sakashita and N. Sato; Denki Kagaku, 44 (1976) 31; 45 (1977) 238; Boshoku Gijutsu, 24 (1975) 67; 25 (1976) 3.
- (35)魏豐義，陳文源；防蝕工程，5，3 (1991) 38.
- (36)高耐候性磷鋼板 (Acr-Ten AP) 產品說明書，中鋼公司，(1992).
- (37)N. Birks and G. H. Meier; “Introduction to High Temperature Oxidation of Metals” Edward Arnold Ltd., (1983) 151.
- (38)新居和嘉；“金屬材料の高溫酸化と高溫腐食”，丸善株式會社，(1982) 108.
- (39)M. Kawakami, K. S. Goto, R. A. Rapp and F. Kajiya; 鐵と鋼，65，7 (1979) 89.
- (40)G. Y. Lai; “High Temperature Corrosion of Engineering Alloys”, ASTM International, (1990) 165.