

灰溶融炉耐火物の侵食メカニズムに関する検討

増子 知樹 岩本 聡浩 占部 武生

本調査では灰溶融炉処理施設内で使用する耐火物のうちの3種類について、それらの侵食状況を把握するとともに、X線分析装置による分析結果を基にした耐火物の侵食メカニズムを検討した。

この結果、1)フリーボード上部側壁レンガは、表面部の気孔を通じて①Na₂Oの浸潤、②ZnO、PbOの浸潤により、ZnO-Al₂O₃系スピネル型酸化物等の生成で表層部が溶融し侵食が進むと考えられた。2)スラグライン保護ブロックは、表面部の気孔を通じて①ZnOの浸潤、②Al₂O₃、Cr₂O₃との反応でZnO-(Al,Cr)₂O₃系スピネル型酸化物の生成、③スラグ成分の浸潤により表層部分が溶融し侵食が進むと考えられた。3) 出さい口堰レンガは、表面部の気孔を通じて①スラグ成分が浸潤、②SiC質の酸化等による表層部の低塩基度化によって表層部分が剥離し侵食が進むと考えられた。

今後の対策としては、炉の適正運転並びに材料開発の両面からの検討が必要である。運転条件は処理灰の適正化やスラグ温度管理の徹底等が必要とされる。材料開発はスラグ抵抗性の改善として気孔率の低減化等が挙げられ、今後、長寿命でかつ低コストな耐火物の開発が必要とされる。

キーワード：灰溶融炉 耐火物 スラグ スピネル型酸化物 X線マイクロアナライザー

1 はじめに

東京23区内にある灰溶融炉処理施設では、中央防波堤内側埋立地(以降、中防と略す)及び京浜島の不燃ごみ処理センターから搬出されたプラスチックフィルム類を含むその他ごみ並びに一部の清掃工場から搬出される焼却残灰を溶融処理している。将来的には東京都区部において、清掃工場から搬出される焼却残灰の全量溶融処理が計画されており、スラグの資源化による埋立処分場の延命化や焼却残灰中のダイオキシン類の分解等が期待されている。

焼却残灰の溶融処理は、全国的にも拡大する傾向にあるが、その重要な課題の一つに灰溶融炉内で使用されている耐火物の著しい侵食問題がある。しかし、耐火物の侵食実態や侵食メカニズムについての報告例は少なく^{1)~3)}、侵食要因が処理灰の性状、溶融方式並びに溶融雰囲気等に複雑に関係するため、耐火物の侵食メカニズムについては殆ど解明されていないのが現状である。

そこで、本調査研究では灰溶融炉で使用箇所の異なる耐火物のうちの3種類について、それぞれの侵食メカニズムに関する検討を行ったので、結果を報告する。

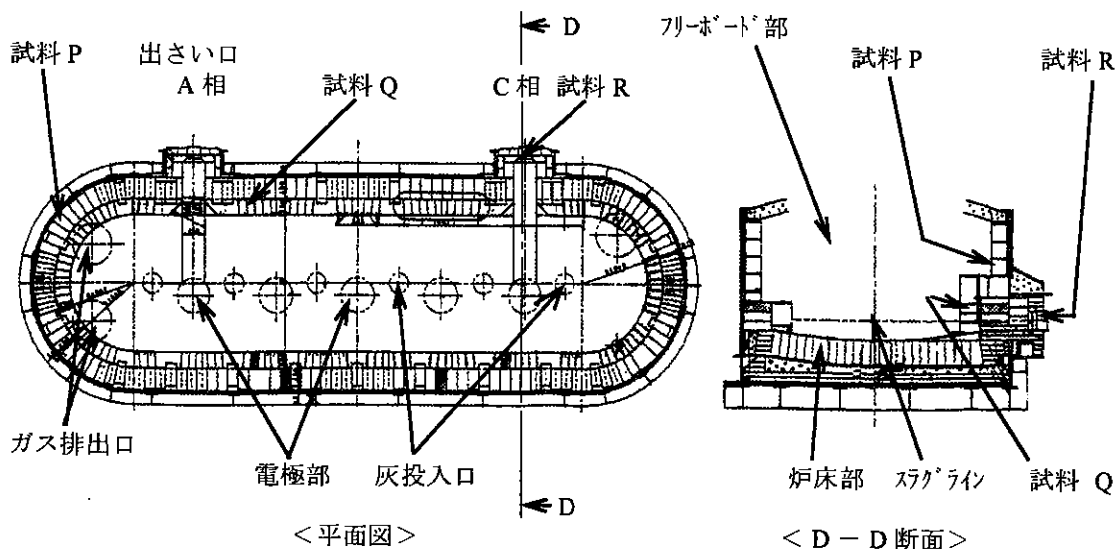


図1 灰溶融炉処理施設概略図

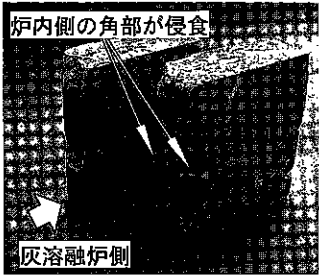
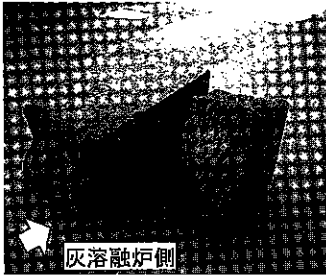
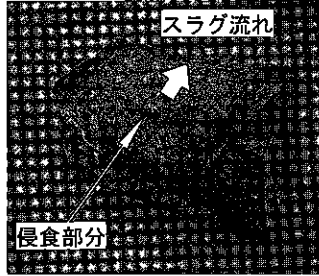
2 調査施設

今回調査した施設で熔融処理される焼却残灰は、その殆どが前述した不燃ごみ処理センターから搬出されたプラスチックフィルム類及びその他ごみの焼却残灰である。その他ごみとは、不燃ごみを破碎処理し磁選別→アルミ選別→風選別処理を行った後の残さ物を言う。その他、処理される焼却残灰のうち、数%程度が

可燃ごみ清掃工場等から搬出された焼却残灰である。

アーク熔融方式による灰熔融炉の概略図を図1に示す。炉の天井部分から投入された焼却残灰は、炉内にある炭素電極から発生するアーク熱によって熔融された後、図1中の2ヶ所(A相,C相)の熔融スラグ流出口(出さい口)から水槽に排出され、砂状のスラグが生成される。

表1 耐火物の侵食状況

項目	試料P <フリーボード上部側壁レンガ>	試料Q <スラグライン保護ブロック>	試料R <出さい口堰レンガ>	
材質	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 系 (ライト質)	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系	SiC系	
耐火物外形				
推定寿命	約1年	1~2ヶ月 (判定基準：溶損または崩壊)	10~20日 (判定基準：溶損約40mm)	
特徴	①炉内フリーボード部分の耐火物であり、従来は侵食が問題にならなかった。 ②耐火物の炉内表側の角部分が激しく侵食している。 ③表層部分は厚みが3mm程度の黒く艶のある変色をしており、かつ堅い物質が観察された。	①熔融スラグやメタルに直接接している耐火物である。 ②炉内側の耐火物表層部分には、非常に堅い熔融固着物質が観察された。	①他の耐火物と接する角部分に侵食が確認された。 ②角部の侵食部分には非常に堅い固着物質やメタル等が確認された。 ③耐火物の表層部分には熔融スラグの流れによると思われる侵食ならびに白い変色部分が観察された。	
耐火物成分 %	SiO ₂	55.0	1.1	98.3
	Al ₂ O ₃	39.4	86.1	1.0
	CaO	0.3	2.0	0.04
	Na ₂ O	0.5	0.5	0.1
	K ₂ O	1.5	0.03	0.01
	Fe ₂ O ₃	1.7	0.3	0.4
	Cr ₂ O ₃	0.1	7.7	0.03
同定化合物	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ (ライト)	Al ₂ O ₃	SiC	

灰溶融炉で使用される耐火物は、その設置場所によって、①炉床部レンガ、②スラグラインレンガ、③スラグライン保護ブロック(キャストブル)、④出さい口堰レンガ、⑤フリーボード上部側壁レンガ、⑥天井部キャストブル等に分類される。③の保護ブロックは炉の立ち上げ時にスラグラインレンガの溶損を防ぐため、炉内側に設置されたキャストブルである。

今回、侵食が著しく採取が可能な部位の3種類の耐火物とされる③スラグライン保護ブロック(試料Q)、④出さい口堰レンガ(試料R)、⑤フリーボード上部側壁レンガ(試料P)を試料として調査を行った。

なお、図1に記載した記号P,Q,Rは、耐火物試料を採取した場所を示している。

3 調査方法

表1には今回調査を行った耐火物試料P,Q,Rの侵食状況を示した。

試料Pは灰溶融炉内のフリーボード上部の耐火物であり、炉内雰囲気ガスによって表層部分が侵食されていた。試料Qは溶融スラグ及びメタルに直に接するスラグライン部分の耐火物であり、激しい侵食がみられた。試料Rは溶融スラグ等が炉外へ流出する出さい口の部分に設置されている耐火物であり、侵食が激しかった。

本調査では、①X線回折装置による化合物の同定、②蛍光X線分析装置による成分分析、③X線マイクロアナライザー(EPMA)による反射電子像並びに面分析像による観察、定量分析を行った。

X線回折装置ならびに蛍光X線分析装置による分析の際には、粒径45 μm 程度に微粉碎した試料を用いた。また、蛍光X線分析では軽元素のCは除外し、それ以外の元素組成の和が100wt%となるように算出した。

EPMAでは各供試試料を樹脂に埋め込み、試料断面部をグラインダーで削り出し、エメリーパーで研磨した後に金蒸着をしてから分析を行った。

4 調査結果

4.1 フリーボード上部側壁レンガ(試料P)について

試料Pは灰溶融炉内のフリーボード上部に設置された $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の耐火レンガである。表1中の写真に示したように耐火物の炉内側表層部分に、厚さ3mm程度の黒く艶のある固い変色層が観察された。特に、耐火物の角部分が丸く侵食され、固着物質は母材に固く結合していた。

表2中に耐火物試料Pの断面部における反射電子像を示した。これより、試料Pの断面部分には、レンガ製造時に生成したと思われる気孔が数多く観察された。表層部及び中層部の変質層部分には柱状の結晶粒と粒間凝固物が観察された。界面部分の変質層には分かり難いが小さい柱状の結晶粒が観察された。反射電子像写真の界面から母材部分における面分析像を図2に示した。これより、Naが界面付近まで高濃度に浸潤し、中層の粒間部ではZn,Pb,Ca等の濃度が高いことが分かった。

次に、定量分析の結果を表2に示す。これより、表層の柱状の結晶粒(a4~a6)は、 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ が主成分であり、他に $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, \text{PbO}$ を含んでいることが分かった。粒間の凝固部(a7~a8)も $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ が主成分であるが、その他、 Na_2O が6.6%、 PbO が6.3%、 ZnO が3.5%等の濃度が高かった。特に、粒間凝固部の(a1~a3)では、 Al_2O_3 が54.5%、 ZnO が31.1%等と濃度が高く、結晶形状は有していないものの、スピネル型酸化物を形成していると考えられる。なお、2価の酸化物($\text{MgO}, \text{ZnO}, \text{FeO}, \text{CuO}$ 等)及び3価の酸化物($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等)を含むスピネル型構造物質を総称して、以降、スピネルと呼ぶことにする。これらは、焼却残灰中の未燃分が比較的高かった一時期に灰中のCの燃焼等によって炉内温度が上昇した際に、蒸気圧の高いアルカリ成分や重金属類等が気化し、フリーボード上部で凝縮したものがレンガ表面部分に付着したと考えられる。さらに炉内の温度変動によって付着物質の溶融・凝固を繰り返して生成したと思われる。

侵食メカニズムを解明するためには、母材との界面付近の観察が最も重要である。結晶粒(b1~b3)は母材成分以外に Na_2O が10.5%、 CaO が3.5%と濃度が高く、粒間(b4~b6)は Na_2O が8.4%、 CaO が9.1%、その他、 PbO が5.2%、 ZnO が2.4%、 Fe_2O_3 が2.5%等と濃度が高かった。また、界面部(b7~b9)は $\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ の浸潤は無く、母材成分以外では Na_2O が11.3%、 CaO が3.5%と濃度が高かった。この中層変質層部分にもアルカリ成分や重金属類が浸潤し、溶融・凝固反応の繰り返しによって、結晶粒が生成したものと思われる。

耐火レンガの母材中には、 K_2O が3.2%程度含まれているが、境界部の K_2O 濃度が0.8%と低かった理由として、濃度勾配から K_2O が浸潤し難い一方で、 $\text{Na}_2\text{O}, \text{ZnO}, \text{PbO}$ 等が浸潤したためと考えられる。

表2 試料P(フリーボード上部側壁レンガ)のX線分析結果

耐火物断面部 反射電子像																																																																																																																																								
定量分析 位置の拡大 反射電子像	<p style="text-align: center;">AREA 1</p> <p style="text-align: center;">※a1～a10は定量分析位置を示す。</p>	<p style="text-align: center;">AREA 2</p> <p style="text-align: center;">※b1～b12は定量分析位置を示す。</p>																																																																																																																																						
定量 分析 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th>成分</th> <th>a1～a3</th> <th>a4～a6</th> <th>a7～a8</th> <th>a9～a10</th> <th>b1～b3</th> <th>b4～b6</th> <th>b7～b9</th> <th>b10～b12</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SiO₂</td> <td>3.2</td> <td>47.9</td> <td>44.5</td> <td>45.7</td> <td>48.7</td> <td>44.8</td> <td>52.3</td> <td>55.0</td> </tr> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>54.5</td> <td>26.3</td> <td>21.0</td> <td>24.6</td> <td>30.2</td> <td>22.7</td> <td>26.5</td> <td>33.1</td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td>0.6</td> <td>7.6</td> <td>11.3</td> <td>10.3</td> <td>3.5</td> <td>9.1</td> <td>3.5</td> <td>0.4</td> </tr> <tr> <td>Na₂O</td> <td>2.3</td> <td>6.3</td> <td>6.6</td> <td>5.1</td> <td>10.5</td> <td>8.4</td> <td>11.3</td> <td>2.9</td> </tr> <tr> <td>K₂O</td> <td>0.1</td> <td>1.6</td> <td>1.7</td> <td>4.3</td> <td>1.5</td> <td>1.4</td> <td>0.8</td> <td>3.2</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td>5.1</td> <td>0.4</td> <td>0.6</td> <td>0.5</td> <td>0.1</td> <td>0.9</td> <td>0.2</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>Fe₂O₃</td> <td>6.4</td> <td>3.1</td> <td>2.9</td> <td>3.0</td> <td>1.5</td> <td>2.5</td> <td>0.9</td> <td>0.6</td> </tr> <tr> <td>Cr₂O₃</td> <td>0.4</td> <td>0.01</td> <td>0.02</td> <td>0.01</td> <td>0.1</td> <td>0.01</td> <td>0.02</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>TiO₂</td> <td>0.2</td> <td>1.2</td> <td>1.3</td> <td>1.4</td> <td>0.4</td> <td>2.2</td> <td>0.6</td> <td>0.6</td> </tr> <tr> <td>P₂O₅</td> <td>0.04</td> <td>0.6</td> <td>1.5</td> <td>0.8</td> <td>0</td> <td>1.1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>CuO</td> <td>0.5</td> <td>0.4</td> <td>1.5</td> <td>1.1</td> <td>0.1</td> <td>0.7</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>ZnO</td> <td>31.1</td> <td>1.4</td> <td>3.5</td> <td>1.9</td> <td>0.5</td> <td>2.4</td> <td>0.6</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>PbO</td> <td>0.2</td> <td>1.4</td> <td>6.3</td> <td>2.5</td> <td>0.5</td> <td>5.2</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>SO₃</td> <td>0.03</td> <td>0.04</td> <td>0.1</td> <td>0.04</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> <td>1.5</td> <td>0.1</td> </tr> </tbody> </table>	成分	a1～a3	a4～a6	a7～a8	a9～a10	b1～b3	b4～b6	b7～b9	b10～b12	SiO ₂	3.2	47.9	44.5	45.7	48.7	44.8	52.3	55.0	Al ₂ O ₃	54.5	26.3	21.0	24.6	30.2	22.7	26.5	33.1	CaO	0.6	7.6	11.3	10.3	3.5	9.1	3.5	0.4	Na ₂ O	2.3	6.3	6.6	5.1	10.5	8.4	11.3	2.9	K ₂ O	0.1	1.6	1.7	4.3	1.5	1.4	0.8	3.2	MgO	5.1	0.4	0.6	0.5	0.1	0.9	0.2	0.03	Fe ₂ O ₃	6.4	3.1	2.9	3.0	1.5	2.5	0.9	0.6	Cr ₂ O ₃	0.4	0.01	0.02	0.01	0.1	0.01	0.02	0.03	TiO ₂	0.2	1.2	1.3	1.4	0.4	2.2	0.6	0.6	P ₂ O ₅	0.04	0.6	1.5	0.8	0	1.1	0	0	CuO	0.5	0.4	1.5	1.1	0.1	0.7	0.1	0.1	ZnO	31.1	1.4	3.5	1.9	0.5	2.4	0.6	0.1	PbO	0.2	1.4	6.3	2.5	0.5	5.2	0.1	0.1	SO ₃	0.03	0.04	0.1	0.04	0.1	0.1	1.5	0.1
成分	a1～a3	a4～a6	a7～a8	a9～a10	b1～b3	b4～b6	b7～b9	b10～b12																																																																																																																																
SiO ₂	3.2	47.9	44.5	45.7	48.7	44.8	52.3	55.0																																																																																																																																
Al ₂ O ₃	54.5	26.3	21.0	24.6	30.2	22.7	26.5	33.1																																																																																																																																
CaO	0.6	7.6	11.3	10.3	3.5	9.1	3.5	0.4																																																																																																																																
Na ₂ O	2.3	6.3	6.6	5.1	10.5	8.4	11.3	2.9																																																																																																																																
K ₂ O	0.1	1.6	1.7	4.3	1.5	1.4	0.8	3.2																																																																																																																																
MgO	5.1	0.4	0.6	0.5	0.1	0.9	0.2	0.03																																																																																																																																
Fe ₂ O ₃	6.4	3.1	2.9	3.0	1.5	2.5	0.9	0.6																																																																																																																																
Cr ₂ O ₃	0.4	0.01	0.02	0.01	0.1	0.01	0.02	0.03																																																																																																																																
TiO ₂	0.2	1.2	1.3	1.4	0.4	2.2	0.6	0.6																																																																																																																																
P ₂ O ₅	0.04	0.6	1.5	0.8	0	1.1	0	0																																																																																																																																
CuO	0.5	0.4	1.5	1.1	0.1	0.7	0.1	0.1																																																																																																																																
ZnO	31.1	1.4	3.5	1.9	0.5	2.4	0.6	0.1																																																																																																																																
PbO	0.2	1.4	6.3	2.5	0.5	5.2	0.1	0.1																																																																																																																																
SO ₃	0.03	0.04	0.1	0.04	0.1	0.1	1.5	0.1																																																																																																																																

表3 試料Q(スラグライン保護ブロック)のX線分析結果

耐火物断面部 反射電子像										
	AREA 3	AREA 4	AREA 5							
定量分析 位置の拡大 反射電子像	<p>※c1~c9は定量分析位置</p>	<p>※d1~d9は定量分析位置</p>	<p>※e1~e9は定量分析位置</p>							
定量 分析 %	成分	c1~c3	c4~c6	c7~c9	d1~d3	d4~d6	d7~d9	e1~e3	e4~e6	e7~e9
	SiO ₂	0.7	43.9	40.6	6.5	41.3	5.3	4.8	2.2	4.2
	Al ₂ O ₃	23.9	35.1	25.9	30.4	22.7	45.1	38.0	62.5	81.1
	CaO	0.3	6.3	15.7	2.5	20.5	1.6	4.9	6.6	2.8
	Na ₂ O	0.9	10.6	6.1	1.5	4.6	1.8	2.7	1.3	4.5
	K ₂ O	0.03	3.0	2.2	0.2	1.9	0.2	0.1	0.1	1.3
	MgO	7.2	0.1	0.3	4.6	0.3	5.4	0.1	0.6	0.01
	Fe ₂ O ₃	41.2	2.9	5.6	30.9	3.7	16.7	0.1	0.3	0.03
	Cr ₂ O ₃	5.3	0.01	0.0	7.1	0.2	5.3	18.3	10.8	0.7
	TiO ₂	0.3	0.15	1.9	0.5	1.6	0.2	2.6	7.7	1.3
	P ₂ O ₅	0.0	0.02	1.6	0.2	1.9	0.1	0.1	0.0	0.1
	CuO	3.7	0.1	0.3	0.8	1.0	0.6	3.1	0.6	0.5
	ZnO	14.6	0.4	0.5	15.8	1.1	22.0	28.9	5.7	6.3
	PbO	0.03	0.1	0.6	0.1	0.6	0.03	0.04	0.6	0.0
SO ₃	0.04	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	

4.2 スラグライン保護ブロック(試料Q)について
耐火物試料Qの断面部分における反射電子像を表3に示した。これより、断面部分は①表層変質層部、②中層変質層部、③母材キャスト部部の3つの部分に分類された。

①の表層変質層部には、骨材の Al_2O_3 がマトリックス中にまばらにしか存在せず、直径 $50\mu m$ 以下の析出物が数多く観察された。②の中層変質層部には骨材の Al_2O_3 がみられるものの、マトリックス部分は大きく変質していた。

中層変質層部から母材部における面分析像を図3に示した。これより、分析像の右側部分にみられる Al_2O_3 の骨材もZn,Na,K等の浸潤を受けていることが観察された。

次に、各部位における定量分析の結果を表3に示した。この結果、表層変質層部の柱状結晶粒(c4~c6)は、 $SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO$ が主成分であり、スラグに近い成分と思われる。析出物(c1~c3)は Fe_2O_3 が41.2%、 Al_2O_3 が23.9%、ZnOが14.6%等から成っていた。これはモル比から $(Fe,Zn)O-Al_2O_3$ 系のスピネルと考えられる。

表層変質層部から中層変質層部(d1~d3)においては、 Fe_2O_3 が30.9%、 Al_2O_3 が30.4%、ZnOが15.8%等から成る直径 $50\mu m$ 以下の $(Fe,Zn)O-Al_2O_3$ 系のスピネルと思われる析出物が数多く観察された。

また、中層変質層部から母材部の界面部分(e1~e3)では、 Al_2O_3 が38.0%、ZnOが15.8%、 Cr_2O_3 が18.3%等から成る $ZnO-(Al,Cr)_2O_3$ 系のスピネルと思われる約 $50\mu m$ 未満の小さな粒状の結晶粒がみられた。(e7~e9)の Al_2O_3 の骨材と思われる部分においても、6.3%のZnOの浸潤がみられた。これより、 $ZnO-Al_2O_3$ 系のスピネルと考えられる析出物の生成で Al_2O_3 の骨材が変質していることが分かる。

4.3 出さい口堰レンガ(試料R)について

耐火物試料Rの断面部分における反射電子像及び面分析像をそれぞれ表4、図4に示した。これより、剥離したと思われる骨材やマトリックスが母材表層部に数多く観察された。

表面部における定量分析の結果を表4に示した。剥離した物質(f7~f13,g1~g3,g10~g11)の多くは、そのほとんどがSiC成分から構成されていることが分かった。熔融スラグと反応したと思われる剥離物質(f1~f6,g4~g9)は、 SiO_2 が約60%以上と高く、その他、 $Al_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O$ 等を含んでいた。これは、剥離した小さなSiC粒から酸化反応が進み、浸潤した熔融

スラグ成分と反応して、スラグ成分が SiO_2 に富む成分になったためと考えられる。

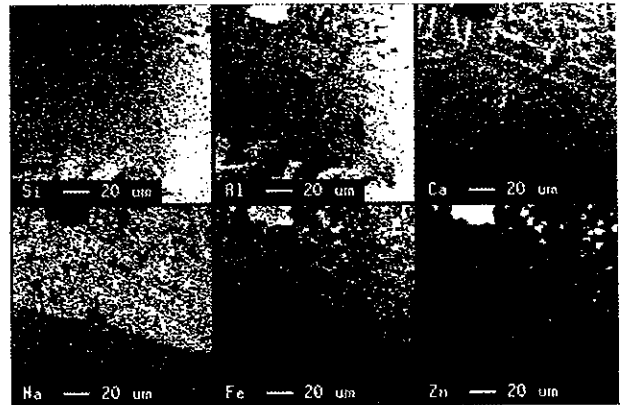


図2 フリーボード上部側壁レンガ(試料P)の面分析像

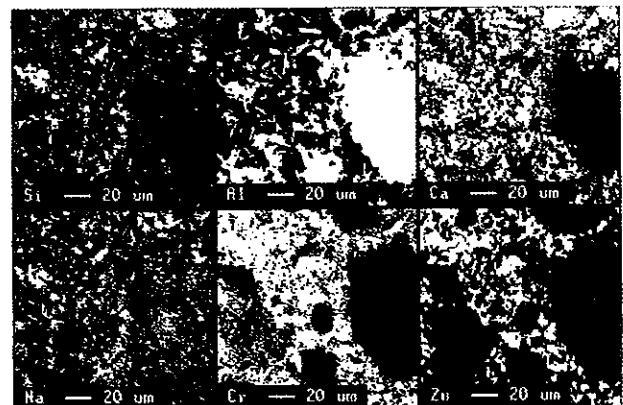


図3 スラグライン保護ブロック(試料Q)の面分析像

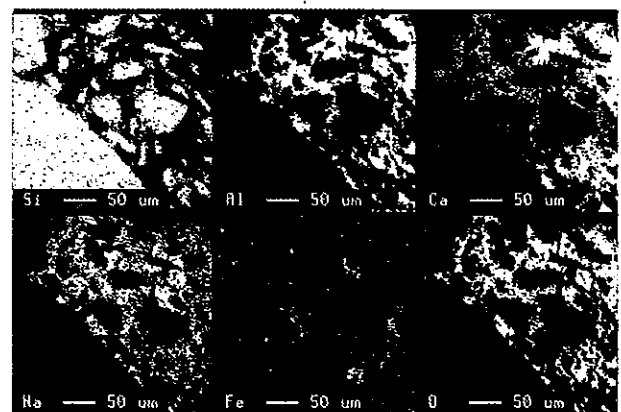


図4 出さい口堰レンガ(試料R)の面分析像

表4 試料R(出さい口堰レンガ)のX線分析結果

耐火物断面部 反射電子像									
	<p>※f1～f13は定量分析位置を示す。</p>	<p>※g1～g11は定量分析位置を示す。</p>							
定量分析 位置の拡大 反射電子像	成分	f1～f3	f4～f6	f7～f10	f11～f13	g1～g3	g4～g5	g6～g9	g10～g11
	SiO ₂	60.0	81.9	99.8	99.8	99.6	84.2	68.5	99.9
	Al ₂ O ₃	17.2	7.7	0.05	0.1	0.3	3.7	17.2	0.03
	CaO	16.4	5.0	0.01	0.01	0.01	5.6	6.8	0
	Na ₂ O	3.0	2.1	0.01	0.01	0.01	1.0	4.7	0
	K ₂ O	1.8	0.8	0.02	0.01	0	0.6	1.5	0.01
	MgO	0.4	1.7	0	0	0	0.2	0.7	0
	Fe ₂ O ₃	0.4	0.2	0.02	0	0.01	1.6	0.2	0
	Cr ₂ O ₃	0.01	0.1	0	0.01	0.01	0.3	0.04	0.01
	TiO ₂	0.1	0.1	0.01	0	0.01	0.6	0.05	0
	P ₂ O ₅	0.02	0	0	0	0	0	0	0
	CuO	0.1	0.1	0.01	0.02	0	0	0.03	0
	ZnO	0.1	0.03	0.01	0.01	0.01	0.1	0.01	0.02
	PbO	0	0.01	0.02	0.02	0	0	0.03	0
SO ₃	0.3	0.2	0.01	0	0	2.0	0.2	0	

5 考察

5.1 スピネル型酸化物の生成について

前述したように、2価の酸化物(MgO, ZnO, FeO, CuO等)と3価の酸化物を含むスピネル型酸化物を総称しスピネルと呼んでいる。

難波ら³⁾は耐火物中の Al_2O_3, Cr_2O_3 がスラグ液相中に溶解したものと、スラグ液相中のMgO, FeO等が液相拡散したものが反応してスピネルが生成されたとしている。生成されたスピネルはスラグに対して安定した結晶体であることから、スピネルが生成することで耐火物への熔融スラグの侵食に対して防衛的に作用すると推察している。

本調査研究ではスピネルの2価酸化物においてZnOが大きなウェイトを占めていることが明らかとなった。ZnOを有するスピネルの生成機構や物性、すなわちスラグに対する安定性や融点等については殆ど分からない状況にある。しかし、灰熔融炉内のフリーボード上部側壁レンガ並びにスラグライン保護ブロックの2ケースにおいては、スピネルの生成が侵食メカニズムに重要な作用をしていることは十分推定することができる。

そこで、現時点における調査研究結果より、それぞれの耐火物における侵食メカニズムを検討した。

5.2 侵食メカニズムの推定

5.2.1 フリーボード上部側壁レンガ(試料P)

今回調査した灰熔融炉では、炉内の爆発対策として空気の吹き込みが行われており、炉出口部分での O_2 濃度は10~13%で運転されている。また、天井部分での排ガス温度は、通常900~1000°Cに維持されている。しかし、焼却残灰中の未燃分が比較的多い時期に炉内での未燃分の燃焼が進み、雰囲気ガス温度が1300°C以上にまで高温化したことがあった。従来はフリーボード上部のレンガの損傷は問題にはならなかったが、このような時期にレンガの損傷が急激に進んだと考えられる。

以上の運転条件並びに本調査結果を基に、レンガの侵食メカニズムを推定した結果を図5に示した。すなわち、レンガ母材の界面部分で観察されたように、 Na_2O, ZnO, PbO 等のレンガへの浸潤が侵食の直接的原因と考えられる。なお、レンガの炉側の角部分が丸く侵食されたのは、目地部分が附着・熔融物質によって侵食され、レンガの角部分が2方向から侵食を受けたためと考えられる。

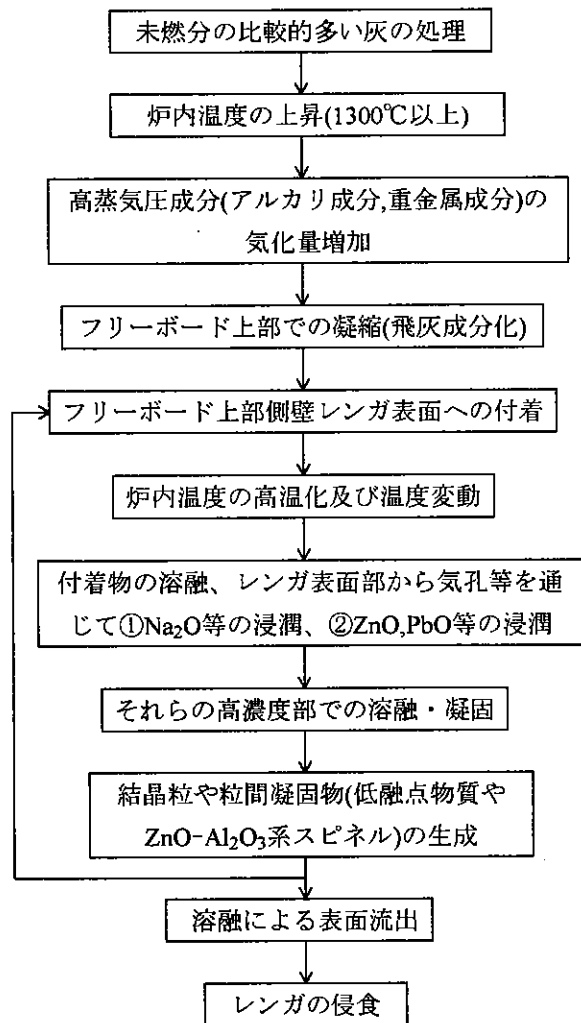


図5 フリーボード上部側壁レンガの侵食メカニズムの推定

5.2.2 スラグライン保護ブロック(試料Q)

保護ブロックは、灰熔融炉を立ち上げる際にスラグラインレンガの損耗を防ぐため、スラグラインレンガの内側部分に設置するキャストブルである。材質は $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 系であり、骨材は Al_2O_3 、マトリックスはおもに Cr_2O_3 粉末物質から成る。出さい口側の方が反出さい口側よりも侵食が激しく、出さい口側で全量損耗する場合もある。

中層変質層部から母材部分と表層変質層部から中層変質層部分を比較してみると、前者の方がZnO濃度が高く、 SiO_2, CaO, Na_2O 等の濃度は低いことが分かった。また、中層変質層部の Al_2O_3 骨材は、まだ多くが残存していたものの、マトリックス部分にはZnOだけでなく、 $SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O$ 等のスラグ成分の浸潤も非

常に多く観察された。

このような結果から、保護ブロック部の侵食メカニズムを推定すると図6のようになる。

すなわち、ZnOの浸潤が母材の侵食を先導し、後続的にSiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O等のスラグ成分が浸潤する侵食メカニズムが考えられる。

なお、Cr₂O₃成分の添加は、スラグの浸潤成分と反応してスラグを高粘性化し、それ以降、母材へのスラグの侵食を抑制する効果があるとされているが、Cr₂O₃による顕著な抑制効果を得るためには、本耐火物では不十分な添加量(Cr₂O₃ 7.7%)であったと考えられる。

また、保護ブロック部には割れが多く観察されたが、これは厚い変質層が生成され、さらに熔融スラグ温度の変動によって熱的なクラックが生じたためと考えられる。出さい口側の保護ブロック部の侵食が激しい理由は、熔融スラグの流れによって母材との結合力が弱くなった表層の変質層部が流出したためと考えられる。

5. 2. 3 出さい口堰レンガ(試料R)

出さい口堰レンガには、SiC系レンガが使用されている。この部分は熔融スラグを連続して出さいする排出口であるため、レンガとしての寿命が10~20日と非常に短く、使用されているレンガの中でも最も侵食の

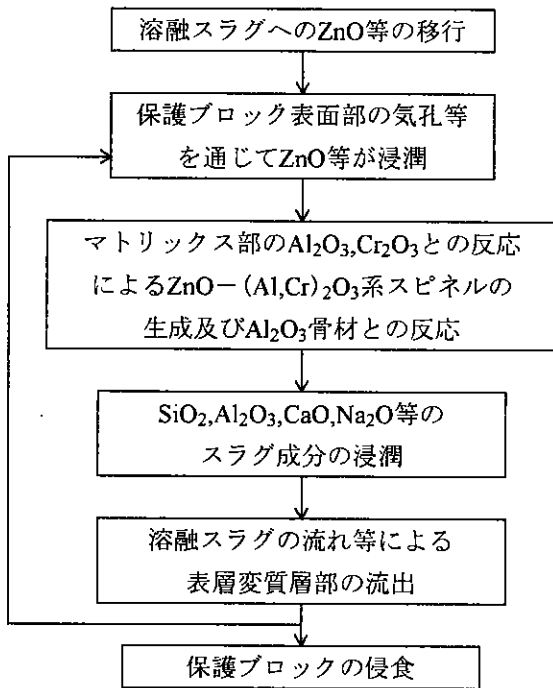


図6 スラグライン保護ブロックの侵食メカニズムの推定

激しい箇所とされている。

また、熔融スラグの流量や流れの位置が安定しないため、熱的なクラックの発生要因にもなると考えられる。レンガ表面のスラグ付着層は、2~3mm程度と非常に薄かった。この部分の塩基度(CaO/SiO₂)は、平均で0.13(0.06~0.27)であり、低塩基度化が進んでいた。しかし、粘性度はスラグと余り変わっていないと思われる。

以上の結果から、侵食メカニズムを推定すると図7のようになる。前述した2例のレンガとは異なり、堰レンガの侵食にスピネルが関与していないと考えられた。この理由は、スピネルの反応には通常、材料中の骨材等のAl₂O₃が密接に関与すると思われるが、出さい口部分のレンガにはAl₂O₃成分が殆ど含まれていないためである。

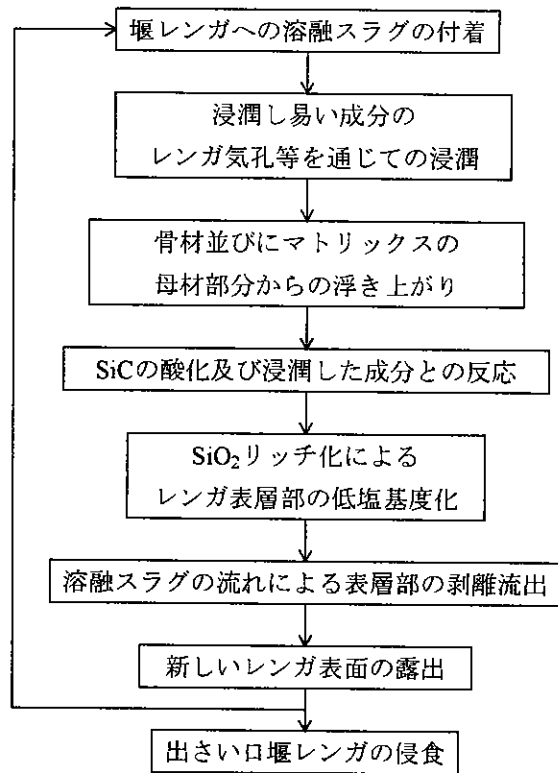


図7 出さい口堰レンガの侵食メカニズムの推定

6 侵食対策に関する検討

灰溶融炉内で使用する耐火物の侵食対策、改善に当たっては、灰溶融処理施設の適正な運転と耐火物の材料面の両面から検討する必要がある。

施設の運転に関しては、焼却残灰の混合による均一化及び灰塩基度の適正化、溶融スラグ温度、O₂濃度等を管理値内におさめると共に、これら条件の変動幅をできるだけ小さくするように努めることが必要となる。次に、考えられる耐火物の材料面での侵食対策、改善点を示す。

1) フリーボード上部側壁レンガ

炉内温度が管理温度内におさまるような運転に努めれば、ムライト(Al₂O₃-Cr₂O₃)系レンガを使用した場合でも、侵食は殆ど問題にならない。また、一時期の炉内高温化が回避出来ない場合には、気孔率の小さな高Al₂O₃質のレンガを使用することが考えられる。しかし、この場合は実炉試験によってレンガの侵食状況を観察し、分析を行った上で最終的な判断を行う必要がある。

2) スラグライン保護ブロック

特に、出さい口側の保護ブロックは、溶融スラグの流れ等の影響を受けて侵食し易いため、さらにブロックの長寿命化を図る必要がある。そのためには、現在使用しているAl₂O₃-Cr₂O₃系キャストブルの低気孔率化等の改善を検討すると共に、別系統の材質の材料についても実炉試験を行う必要がある。

3) 出さい口堰レンガ

最も侵食の激しいレンガであり、早急に長寿命化を図る必要がある。現在使用しているSiC系レンガでは、SiCの高純度化、気孔率の減少等の検討を行うと共に、これに代わる材質の材料についても実炉試験等によって検討する必要がある。

7 灰溶融炉耐火物材料について

灰溶融炉で使用される耐火物は、処理する灰質、溶融処理方式、溶融処理条件及び炉内使用場所等によって異なるが、文献や耐火物製造メーカー等の資料によると、表5に示すような耐火物が現在使用あるいは検討されている。

処理灰が低塩基度(CaO/SiO₂<1)の場合、溶融スラグやメタルとの接触部分には、Al₂O₃-Cr₂O₃系の耐火物が使用され、高塩基度の場合には、SiC系耐火物が使用されることが多いようである。Cr₂O₃含有の耐火

物は、Cr₂O₃成分が溶融スラグ中へ溶解する可能性があることから、クロムフリーの耐火物が選定される場合がある。また、SiC系の耐火物は、クリンカー剥離性、耐スポーリング性、耐摩耗性等の優れた物性を有することから、使用環境の厳しい炉内部分で採用されることが多い。しかし、酸化雰囲気中では、耐火物の酸化損傷がすすむという問題点がある。

耐火物に求められる特性として、溶融スラグやメタルへの抵抗性、耐スポーリング性、耐摩耗性等がある。また、気孔率は溶融スラグやメタルの浸潤に関係しており、その低減化が課題となる。その低減化対策の一つに、Cが添加されることがあるが、この場合も酸化雰囲気中での使用には問題がある。

この他、材料と冷却方式(空冷、水冷等)の組み合わせについても検討する必要がある。

8 今後の課題

- 1) 今回調査した以外の耐火物材料、目地材料等における侵食メカニズムの調査研究
- 2) 耐火物の使用環境(炉内雰囲気、炉内温度、スラグ性状及びこれらの変動状況)の把握
- 3) 小型電気炉による耐火物の侵食試験
- 4) 新材料の耐火物における小型電気炉及び実炉での侵食試験による実験的な検討
- 5) 長寿命、低コスト耐火物の開発

9 おわりに

耐火物の寿命やコスト的な問題から、すべての面において優れた耐火物は見当たらないのが現状であり、灰溶融炉の運転条件や使用する場所に適した耐火物を選ぶことが必要である。

また、今後はさまざまな耐火物の侵食メカニズムを検討していくと共に、長寿命でかつ低コストの耐火物の開発に努める必要がある。

最後に、本研究に対して多大な御協力を頂いた東京二十三区清掃一部事務組合大田清掃工場の中原一雄、田辺真の両氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 宮路貴浩,坂本敏,工藤栄一: 熔融炉用Al₂O₃-Cr₂O₃質キャストブルにおけるCr₂O₃の役割,耐火物,51,1999.12,p.656-657
- 2) 大河誠,蘇芳充,梶田吉晴,太田滋俊: 熔融炉用Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂系耐火物のスラグ侵食抵抗性の評価,耐火物,51,1999.5,p.297-302
- 3) 森脇宏治,延原敬一,平櫛敬資: 灰溶解スラグと各種酸化物の溶損反応,耐火物,51,1999.11,p.616
- 4) 難波政雄,小野昇造,宮武直正: 都市ごみ焼却灰環境

- における耐火物の耐久性に関する基礎研究,三井造船技報,161,1997.6,p.25-29
- 5) 加治信彦,山内正史: 廃棄物熔融焼却炉用材料,黒崎窯業株式会社耐火材料誌,144,1997,p.63-64
 - 6) 西尾英昭,延原敬一,西原健,戸川一巳: 焼却炉用SiC炉材の損傷メカニズムと今後の方向性,耐火物,46,1994.11,p.618
 - 7) 宮宗真治,松原健一,入江幸宏,川口三男: ガス化熔融炉用耐火物,品川白煉瓦株式会社技術報告書,42,1999,p.67-74

表5 灰溶解炉耐火物の検討例

項目	Crを含む耐火物			Crを含まない耐火物 (クロムフリー)			
	Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ 系	Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ - ZrO ₂ 系	Cr ₂ O ₃ - MgO系	・SiC系 ・SiC- Al ₂ O ₃ 系	Al ₂ O ₃ - SiO ₂ 系 (ハイ質)	Al ₂ O ₃ 系	MgO- Al ₂ O ₃ 系 (スピル質)
化学成分 %	Al ₂ O ₃ 96 Cr ₂ O ₃ 3	Al ₂ O ₃ 69 Cr ₂ O ₃ 19 ZrO ₂ 10	MgO 60 Cr ₂ O ₃ 25	SiC 95 Fe ₂ O ₃ 0.5	Al ₂ O ₃ 44 SiO ₂ 50	Al ₂ O ₃ 82 SiO ₂ 15	MgO 82.1 Al ₂ O ₃ 17.1
特徴	①低塩基度 (C/S<1)スラグ に抵抗性 あり ②耐スパーク 性大 ③FeOの 影響大		①高塩基度、 高温スラグに 抵抗性あり ②耐スパーク 性に難あり ③FeOの 影響小		①耐スラグ抵抗 性大 ②耐スパーク 性大 ③高熱伝導性 あり ④酸化抵抗性 に難あり	比較的 スパーク抵抗 性あり	
見掛気孔率 %	18.0	16.5	13.2	11.0	15.0	15.0	17.2
かさ比重	3.3	3.6	3.4	2.8	2.3	2.8	3.0
圧縮強さ MPa	78	150	85	127	54	118	54
熱伝導率 W/mK T=1000℃	4.4	3.6	5.2	30.1	1.7	2.3	—
熱間線膨張率 % T=1000℃	0.8			0.4	0.5	0.5	1.1
本調査灰溶解炉 での使用箇所	スラグライン保護 ブロックに使用 (キャストブル) <試料Q>			①出さい口堰 レンガに使用 SiC 95% <試料R> ②スラグライン レンガに使用 SiC 35% Al ₂ O ₃ 55%	フリート上部 側壁部に使用 Al ₂ O ₃ 44% SiO ₂ 50% <試料P>		
備考				C添加材あり		C添加材あり	