

灰溶融炉耐火物の損傷機構に関する検討（第2報）

占部 武生 増子 知樹

要 旨

アーク式灰溶融炉で使用する出さい口・敷レンガ (SiC 95%)、出さい口・側壁レンガ (SiC 95%)、スラグラインレンガ (SiC 35%、Al₂O₃ 55%)、炉床レンガ (SiC 35%、Al₂O₃ 55%) の損傷機構をX線マイクロアナライザーを用いて検討した。耐火物の損傷に、①気孔等を通してのCaO、Na₂O、K₂O等のアルカリ成分に富むスラグやFe、Cu等の金属の侵入、②クラックの生成効果を持つ温度変動、③変質層の流出効果を持つスラグ/メタルの流動、④O₂の侵入量等が大きく影響していることがわかった。これらの調査結果に基づいて、SiC骨材、Al₂O₃骨材を含むそれぞれの耐火物の損傷機構を示した。灰溶融炉の耐火物の損傷環境は非常にきびしく、耐火物の長寿命化のためには、耐火物の材質の改善・変更や気孔率の低減等に向けた検討が必要である。

キーワード：灰溶融炉、耐火物、SiC系レンガ、SiC-Al₂O₃系レンガ

1 はじめに

東京23区内にある灰溶融炉処理施設では、可燃ごみの焼却灰と中央防波堤内側埋立処分場及び京浜島の両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の焼却灰を溶融処理している。東京都区部においては、2006年度までに焼却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灰中のダイオキシン類の分解等が期待されている。

焼却灰の溶融処理は、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損傷問題がある。しかし、耐火物の損傷の実態やその機構についての報告例は少なく¹⁻⁷⁾、損傷要因が処理灰の性状、溶融方式並びに溶融雰囲気等と複雑に関係するため、耐火物の損傷機構についてはほとんど解明されていないのが現状である。

そこで、昨年度は前述した灰溶融炉の耐火物の3種類について損傷機構の検討を行った⁸⁾。今年度は、昨年度に採取できなかった箇所の4種類の耐火物について、それぞれの損傷機構に関する検討を行った。

2 調査施設

灰溶融炉にはいくつかのタイプのものがあり。それらの特徴を表1に示す。アーク式の本溶融炉は、爆発防止用として炉内に空気を吹き込んでおり、炉出口は酸化雰囲気である。また、スラグ/メタルは同一場所で連続排出されている。

本溶融炉の概略図及び試料の採取位置を図1に示す。炉の天井部分から投入された焼却灰は、炭素電極とベースメタル間のアーク放電熱によって溶融された後、2ヶ所 (A相、C相) の溶融スラグ流出口 (出さい口) のうちの1ヶ所から水槽に排出され、砂状のスラグ及び粒状のメタルが生成される。スラグとメタルの重量比は約9:1である¹⁰⁾。

表1 代表的な灰溶融方式の特徴

| 溶融方式 | スラグ・メタルの排出方式 | 炉出口の雰囲気 |
|---------|--------------|-------------------|
| アーク式 | 連続排出 | 同一場所で排出 還元～酸化* |
| ガス化溶融式 | 連続排出 | メタル層なし 酸化 |
| 表面溶融式 | 連続排出 | メタル層なし 還元～弱酸化 |
| シャフト式 | 間欠排出 | 別々に排出 還元 |
| 電気抵抗溶融式 | 間欠排出 | 別々に排出 還元 |

注) *: 調査炉の場合、空気吹き込みを行い酸化雰囲気

表2 調査した耐火物の成分及び特徴

| 項目 | 試料S 出さい口・敷レンガ | 試料T 出さい口・側壁レンガ | 試料U スラグラインレンガ | 試料V 炉床レンガ |
|--------|--|--|--|--|
| 材質 | SiC系 | SiC系 | SiC-Al ₂ O ₃ 系 | SiC-Al ₂ O ₃ 系 |
| 耐火物成分* | SiC 95 Fe ₂ O ₃ 0.5 | SiC 95 Fe ₂ O ₃ 0.5 | SiC 35 Al ₂ O ₃ 55 Fe ₂ O ₃ 0.5 | SiC 35 Al ₂ O ₃ 55 Fe ₂ O ₃ 0.5 |
| 特徴 | <ul style="list-style-type: none"> 出さい口で溶融メタルと接するレンガ 3段に積まれ、2段目まで損傷を受けることがある。 損傷表面に骨材が少し浮き出ている。 | <ul style="list-style-type: none"> 出さい口に4段に積まれ、段によってスラグ／メタルあるいは気相に接する。 出さい口におけるスラグ／メタルの表面高さの変動が大きい。 損傷表面は薄いガラス状のものに覆われ、骨材が少し浮き出ている。 | <ul style="list-style-type: none"> 反出さい側気相部のスラグラインレンガ 付着層は厚さが約5mmあり、気孔が多い。 | <ul style="list-style-type: none"> ベースメタルと接触する炉床部のレンガ レンガ間の目地部に銅合金の差込みがみられることが多い。 薄い付着層の上に骨材が少し浮き出しているところがある。 炉の立ち上げ時にFeスクラップが投入され、溶融が開始される。 |
| 取替頻度 | 12ヶ月 | 12ヶ月 | 12ヶ月 | 24ヶ月 |

注 1) * : メーカ資料による。

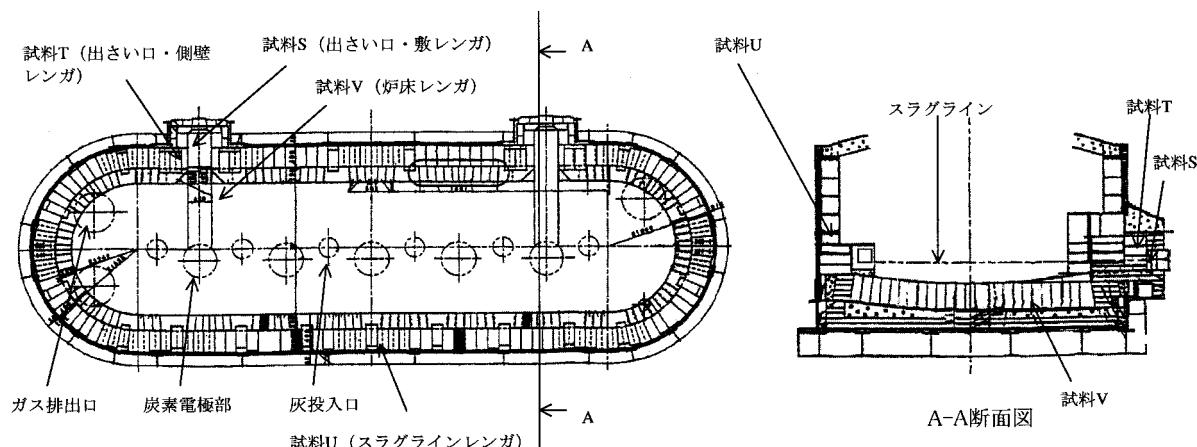


図1 灰溶融炉施設概略図及び試料採取位置

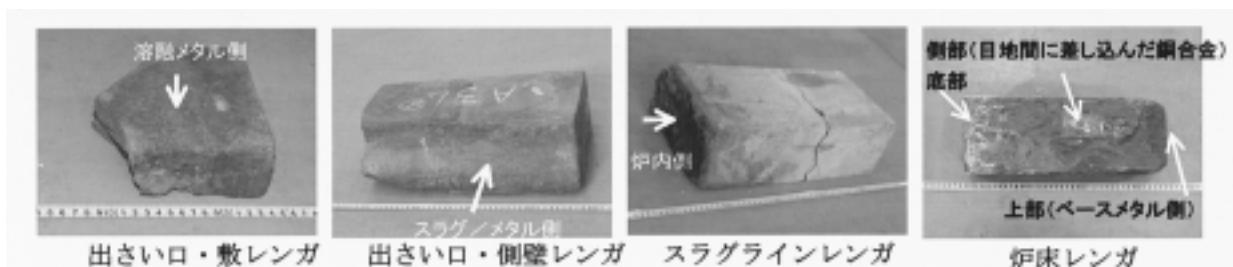


図2 調査した耐火物の写真

今回は、採取できた4種類の耐火物、①出さい口・敷レンガ、②出さい口・側壁レンガ、③スラグラインレンガ、④炉床レンガを試料として調査を行った。それらの耐火物試料の外観を図2に、成分及び特徴を表2に示す。

3 調査方法

切り取った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、エメリーペーパーで研磨した後に金蒸着を行った。この前処理を行ったのち、X線マイクロアナライザーを用いて反射電子像並びに面分析像による観察と定量分析を行った。

反射電子像では、軽元素から重元素になるにつれ明度が強くなるので、この像により総体的な元素の分布状態を知ることができる。

面分析像は元素ごとに2次分布像がえられ、含有率と明度はほぼ比例関係にある。これによって損傷機構の推測を行う。

4 調査結果

4.1 出さい口・敷レンガ

敷レンガ断面の反射電子像を図3に、面分析像を図4と図5に、定量分析結果を表3に示す。

表3に示すようにs1～s4の成分の含有率の総和が70%以上であったことから、これらの主要な化学的形態は金属であると思われる。水冷により生成されたメタル成分は、Fe 68.4%、Si 15.9%、Cu 9.3%、Pb 0.11%であり⁹⁾、敷レンガに侵入した金属成分をこれらと比べるとかなり異なっていた。これは、溶融金属の比重、粘性、耐火物との濡れ性等の影響を受けているためと思われる。

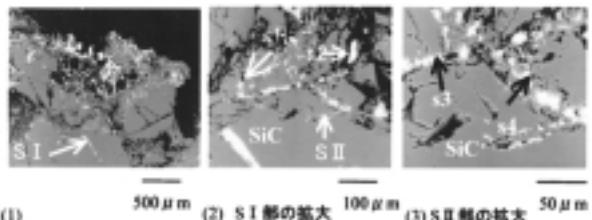
なお、金属Siを含む汎用の金属製品はあまりない。検出された金属Siは、アーク放電による局部的な強還元雰囲気により、投入物中に多量にあるSiO₂が還元して生成したものと思われる。

面分析像の元素の重なり合いの観察から、金属ではFe-Si-Cr-Ti、Cu-Zn等が共存することが多かった。これは互いの固溶度に関係しており、また、これらの金属が共存すると融点は低下する。

面分析像の観察から、気孔等を通してFe、Cu、Pb等の金属が表面から30mm程度まで、しかも微細な気孔にも侵入していることがわかった。これは、これらの金

属合金の融点や粘性が低いためと思われる。

図4のSⅢ部の面分析像から、SiCが、侵入した金属



(注) s1～s5は定量分析の測定位置を示す。測定結果は表3参照

図3 出さい口・敷レンガ(試料S)の断面の反射電子像

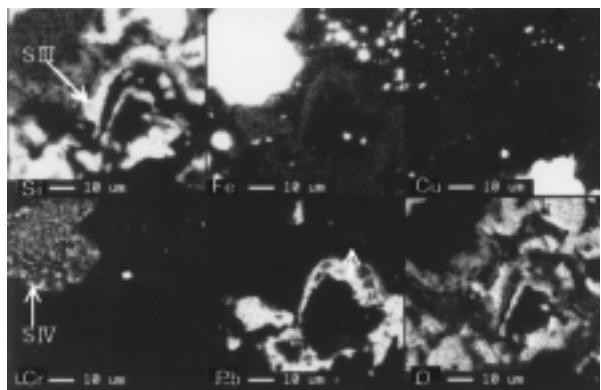


図4 出さい口・敷レンガ(試料S)表面付近の面分析像

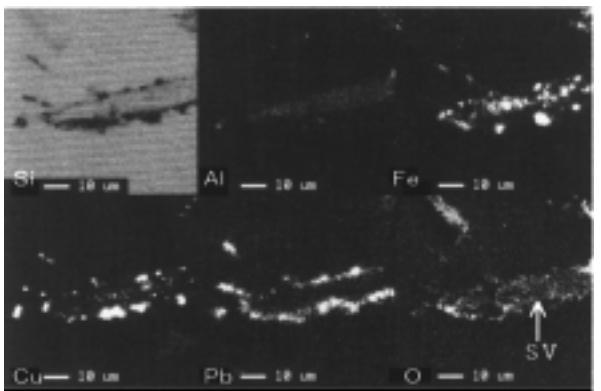


図5 出さい口・敷レンガ(試料S) S II部の面分析像

| 成分 | 測定場所 | | | |
|----|------|------|------|------|
| | s1 | s2 | s3 | s4 |
| Fe | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.2 |
| P | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Cr | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Ni | 0.1 | 0.2 | 0.0 | 1.1 |
| Cu | 46.5 | 66.7 | 0.3 | 58.5 |
| Zn | 0.0 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| Pb | 15.0 | 0.7 | 79.0 | 0.4 |
| Sn | 10.3 | 10.0 | 0.5 | 13.9 |
| Sb | 0.0 | 1.7 | 0.0 | 2.1 |

注) 測定場所は図3の(2)、(3)を参照。

表3 出さい口・敷レンガ(試料S)の定量分析結果

に囲まれ酸化していることがわかる。なお、SIV部では、元素分布の重なりの観察から、Fe、Crのリン化物と思われるものがみられた。

また、図5よりSiC骨材の微細な気孔部にも金属のFe、Cu、Pb等の侵入がみられ、SV部のSiCは酸化していることがうかがえた。

4.2 出さい口・側壁レンガ

レンガ断面の反射電子像を図6に、面分析像を図7に示す。図7のTIII部で約20 μmの厚さのSiC骨材が酸化して剥離していること、母材との界面TIIIにFe、Niが存在していることがわかる。

4.3 スラグラインレンガ

スラグラインレンガの反射電子像を図8に、面分析

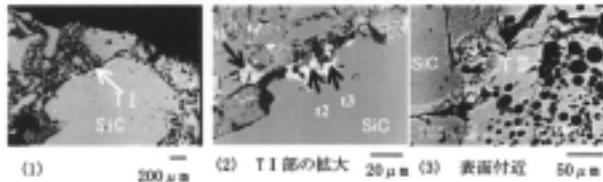


図6 出さい口・側壁レンガ（試料T）の反射電子像

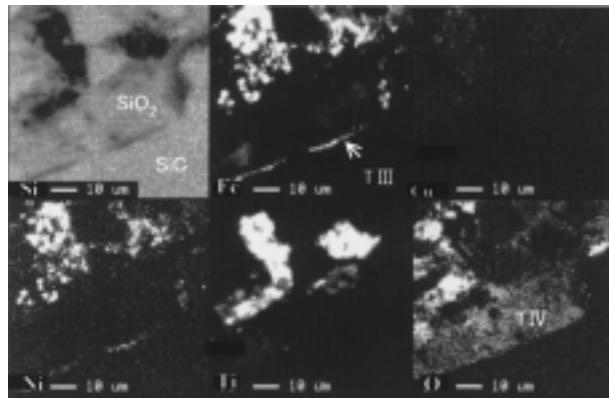


図7 出さい口・側壁レンガ（試料S）の面分析像

表4 出さい口・側壁レンガ（試料T）の定量分析結果

| 成分 | 測定場所 | | |
|----|------|------|------|
| | t1 | t2 | t3 |
| Si | 18.5 | 5.9 | 5.2 |
| Fe | 32.1 | 64.2 | 67.4 |
| Ti | 21.1 | 0.6 | 0.1 |
| Cr | 0.4 | 0.6 | 0.2 |
| Mn | 0.1 | 3.8 | 0.2 |
| Ni | 2.8 | 0.4 | 5.9 |
| Cu | 0.0 | 0.0 | 0.5 |

注) 測定場所は図6の(2)を参照。

像を図9に、図8(1)部の定量分析結果を表5に示す。

図8の(1)及び図9より、変質層のこの部分ではSiC骨材がみられず、Al₂O₃骨材が表面近くで侵食を受けていた。また、図9の表面U II域にはFe、Mg、Zn、Cu、Al、Cr等からなるスピネル型酸化物と、Si、Al、Ca、Na、Fe等からなる酸化物の晶出がみられた。

また、図8(2)の境界部の面分析を行なったところ、境界部にはCaO、Na₂O、K₂Oの侵入が、境界部の母材側にはNa₂O、K₂Oの侵入がみられた。

4.4 炉床レンガ

炉床レンガは稼働時ベースメタルと接触している。レンガ断面の反射電子像を図10に、面分析像を図11に示す。表面の変質層の厚さは、図10の(1)、(2)の場合約30mm、(3)の場合約0.5mmであった。変質層の一部は、ベースメタルを取り出す際これに付随して剥離するこ

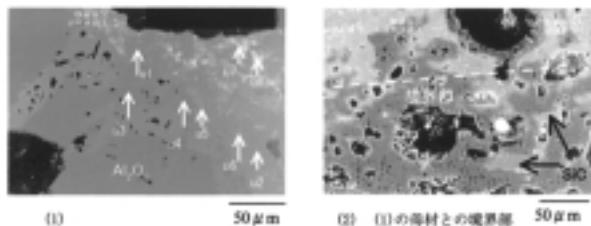


図8 スラグラインレンガ（試料U）の断面の反射電子像

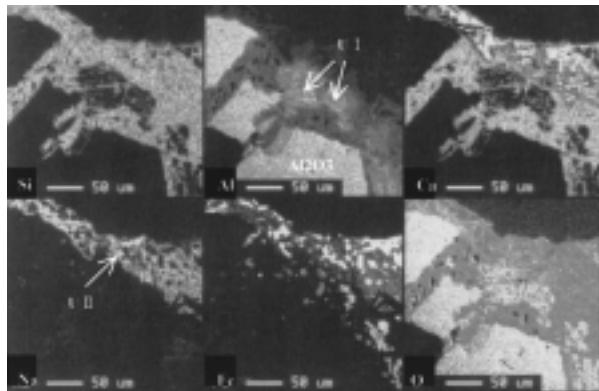


図9 スラグラインレンガ（試料U）図8(1)部の面分析像

表5 スラグラインレンガ（試料U）の定量分析結果

| 成分 | 測定場所 | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | u1 | u2 | u3 | u4 | u5 | u6 | u7 | u8 |
| SiO ₂ | 6.0 | 4.7 | 3.1 | 1.5 | 0.4 | 0.0 | 1.0 | 0.0 |
| Al ₂ O ₃ | 29.8 | 31.0 | 56.1 | 63.6 | 61.7 | 57.4 | 8.2 | 9.1 |
| CaO | 16.5 | 18.9 | 11.5 | 9.9 | 1.5 | 0.2 | 5.5 | 0.5 |
| Na ₂ O | 2.1 | 1.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 3.7 | 0.3 |
| K ₂ O | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.5 | 1.4 | 1.1 | 0.7 | 10.8 | 11.6 | 35.2 | 45.7 |
| MgO | 0.0 | 0.1 | 1.6 | 0.3 | 13.6 | 15.2 | 3.6 | 6.6 |
| TiO ₂ | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.6 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.9 | 6.1 | 8.9 |
| MnO | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.0 | 0.8 | 1.0 | 3.0 | 3.1 |
| NiO | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.9 | 0.9 | 1.4 | 1.4 |
| CuO | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.3 | 6.3 | 5.6 |
| ZnO | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 4.8 | 3.9 | 8.8 | 11.4 |

注) 測定場所は図8の(1)を参照。

とが多く、炉内での元の変質層の厚さはさらに大きいものと思われる。

炉床レンガは、図2に示すように周辺が損傷した形状になることが多かった。これは、目地方向からも侵食を受けていることを示している。

図10の(1)の表層部にSiO₂、CaO、Al₂O₃等からなる柱状の結晶の析出がみられた。このことは、この部分が一時期溶融状態にあったことを示している。また、図10(2)の境界部の面分析像の観察を行ったところ、境界部の変質層側にはCaO、Na₂O、K₂O等の侵入がみられSiCの骨材はみられず、母材側にはK₂O、Na₂O成分の侵入がみられた。また、境界部にはFe以外にCr、Cu等の金属が観察されたが、変質層では金属成分はあまりみられなかった。

図11の面分析像から、Feは変質層にはほぼ一様に分布しており、Feはここでは酸化物の形で固溶していると考えられる。

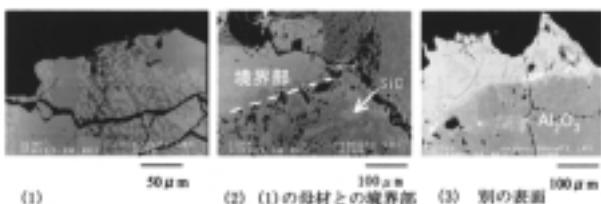


図10 炉床レンガ（試料V）の断面の反射電子像

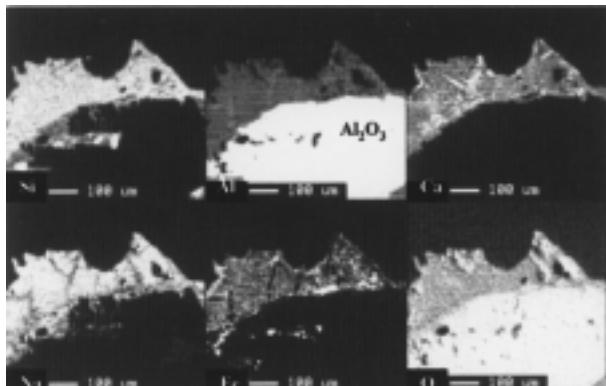


図11 炉床レンガの図10(3)の面分析像

5 損傷機構について

5.1 SiC（骨材）を含む耐火物

今年度と昨年度の調査結果から、SiC（骨材）を含む耐火物には複数の損傷機構があり、それぞれの耐火物はそのうちのある損傷機構のウエイトが高くなるといった関係にあることがうかがわれた。その損傷機構（推

定）として、図12の機構I～IIIが考えられた。

機構Iは、低融点、低粘性の金属やアルカリ成分に富むスラグが気孔等を通して侵入し、温度変動でSiC骨材にクラックが発生することにより母材から剥離し、スラグ/メタルの流動により流出する機構である。

機構IIは鉄等の溶融金属が気孔等を通して侵入し、内部で酸化してきたFeO等が次式によりSiC（骨材）を酸化する機構である。



通常の場合、SiO₂が表面に生成しても、それがバリアーとなり、それ以上の酸化は進みにくいとされている。

機構II、機構IIIは両者とも、生成したSiO₂がFeO等の金属酸化物やアルカリ成分の酸化物等と反応して低融点物化し、SiC骨材の新しい面が露出し、SiCの酸化が進行する機構である。

敷レンガの場合、内部に侵入したFe、Ni等の金属と溶融メタルにいくらか溶解したO₂により、機構IIがおこるとともに、機構Iのメタルの流動により損傷が進んでいると思われる。

側壁レンガでは、スラグ/メタルの溶融表面の高さの変動が大きい。レンガの段数によっては、低融点物質の侵入量や供給されるO₂量も多く、温度の変動も大きい。これらのことから、段数によって機構Iあるいは機構IIが優位になっていると考えられる。

調査した溶融炉は、爆発事故防止のため、炉内に空気をかなり吹き込んでおり、炉内温度は炉天井部で1100～1300°Cの範囲で変動している。スラグラインレンガにおいては、表面に付着した焼却灰中の低融点物質が溶融したり、気化した塩類や重金属類がレンガに凝縮したあと熱力学的に安定な化学的形態に変化していると考えられる。スラグラインの場合、スラグ/メタルの流動による流出はないが、機構I～IIIのいずれもが損傷に関与していると思われる。

炉床レンガの場合、稼動中はベースメタルに接しており、メタルの流動は少なくO₂の溶解量も少ないため、損傷は起こっても比較的少ないと考えられる。立ち上げ時、鉄スクラップを敷いて溶解作業に入る。このとき、O₂の供給も多く、スラグ中のFeO濃度が高くなりやすい。したがって、炉床レンガのほとんどの損傷は、立ち上げ時に機構IIによって起こっていると考えられる。

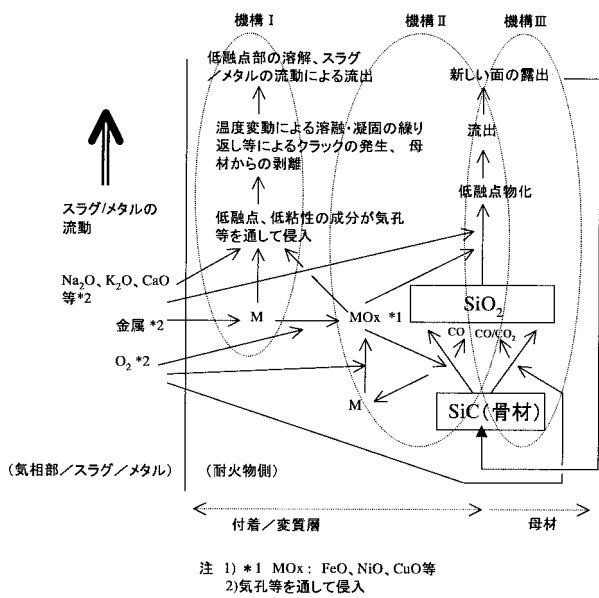


図12 SiC骨材を含む耐火物の損傷機構（推定）

5.2 Al₂O₃（骨材）を含む耐火物

これまでの調査結果から、Al₂O₃（骨材）も複数の損傷機構を持ち、それぞれの耐火物はそのうちのある損傷機構のウエイトが高くなるといった関係にあることがうかがわれた。その損傷機構（推定）として、図13の機構IV～VIが考えられた。

機構IVは、CaO、K₂O、Na₂O等のアルカリ成分に富む酸化物、Fe等の金属酸化物が低融点酸化物をつくり、これが気孔等を通して侵入し、温度の変動によりAl₂O₃骨材にクラックが発生することにより母材から剥離し、スラグの流動により流出する機構である。

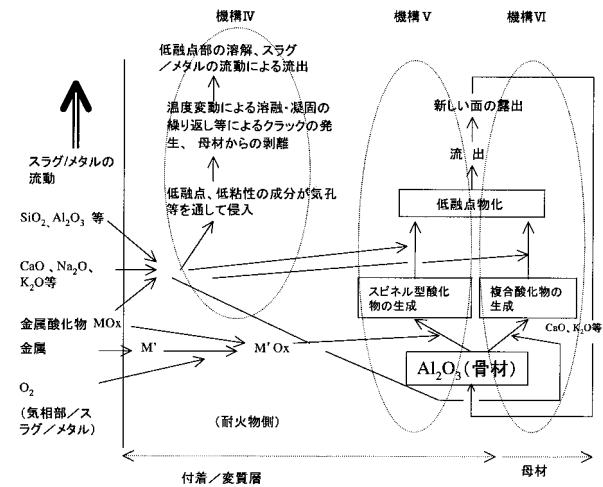
機構Vは、ZnO、MgO等がAl₂O₃骨材と反応してスピネルを生成するもので、機構VIはCaO、K₂O等がAl₂O₃と反応して複合酸化物を生成する機構である。なお、2価の酸化物（MgO、ZnO、FeO、CuO等）と3価の酸化物（Al₂O₃、Fe₂O₃、Cr₂O₃等）を含むスピネル型酸化物は総称してスピネルと呼ばれている。

機構V及び機構VIは、侵入したアルカリ成分及び金属の酸化物と反応して低融点化物を生成し、新しい面の露出により、Al₂O₃骨材の損傷が進む機構である。

スラグラインレンガの場合、表面部では機構Vのスピネルの生成によって、内部では機構VIのCaO等によって損傷が進むと思われる。

炉床レンガの場合、5.1で述べたように、立ち上げ時に鉄スクラップを敷いて溶解作業に入る。このとき、スラグ中のFeO濃度が高くなりやすく、SiCが酸化して

低融点物を生成しやすい。炉床レンガ中のAl₂O₃骨材の損傷は、主として立ち上げ時機構VIによって起こっていると考えられる。

図13 Al₂O₃骨材を含む耐火物の損傷機構（推定）

6.まとめ

アーク式灰溶融炉の出さい口・敷レンガ、出さい口・側壁レンガ、スラグラインレンガ、炉床レンガの損傷機構について検討し、以下の知見を得た。

- 1) 調査結果から、耐火物の損傷は、気孔等を通してのCaO、Na₂O、K₂O等のアルカリ成分の酸化物やFe、Cu等の金属の侵入、クラックの生成効果を持つ温度の変動、変質層の流出効果を持つスラグ/メタルの流動、O₂の侵入量等に大きな影響を受けていることがわかった。
- 2) これらの知見に基づいて、SiC骨材、Al₂O₃骨材を含む耐火物の損傷機構を示した。
- 3) 耐火物の損傷環境は非常にきびしく、耐火物の長寿命化のためには、耐火物の材質の改善・変更や気孔率の低減等に向けた検討が必要である。なお、これらの検討は、実炉での使用実験により実証する必要がある。

都区部においては、2006年度までに灰の全量溶融が実施されることになっているが、高コストの一要因である耐火物の損傷問題の解決に向けての取り組みの必要性が、今後一層高くなると思われる。

最後に、本研究に対して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氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) 宮路貴浩ら：溶融炉用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質キャスタブルにおける Cr_2O_3 の役割，耐火物,51(12), pp. 656-57(1999)
- 2) 大河誠ら：溶融炉用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系耐火物のスラグ侵食抵抗性の評価，耐火物,51(5), pp.297-302 (1999)
- 3) 森脇宏治ら：灰溶融スラグと各種酸化物の溶損反応，耐火物,51(11), pp.616 (1999)
- 4) 難波政雄ら：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,161(6), pp.25-29 (1997)
- 5) 加治信彦，山内正史：廃棄物溶融焼却炉用材料，黒崎窯業株式会社耐火材料誌,144,pp.63-64 (1997)
- 6) 西尾英昭ら：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(11), pp.618 (1994)
- 7) 宮宗真治ら：ガス化溶融炉用耐火物，品川白煉瓦株式会社技術報告書,42,pp.67-74 (1999)
- 8) 増子知樹、占部武生：灰溶融炉耐火物の侵食メカニズムに関する検討,2000東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室編), pp.57-68 (2000)
- 9) 占部武生，小林重夫：灰溶融炉で生成されるメタルの性状およびその資源化に関する調査，廃棄物学会論文誌, 9 (1), pp.1-10 (1998)

Investigation on damage mechanisms of refractories of arc-type ash melting furnace(II)

Takeo Urabe and Tomoaki Masuko

Summary

Damage mechanisms of refractories , such as paved refractories , side wall refractories of slag outlet, slag line refractories and floor refractories of of arc-type ash melting furnace were investigated using X-ray micro analyzer. It's found that ①infiltration of slag including largely amount of alkaline oxides of $\text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$,etc. and metal of Fe,Cu,etc. inside refractories from pores, ②vast change of temperature having generation effect of thermal crack, ③flow of slag/metal having outflow effect of changed layer of refractories and ④supply of O_2 give large effects on damage of refractories. Each damage mechanisms of refractories including SiC aggregate and Al_2O_3 one were given based on these results.

Environment of refractories damage is very severe and developments of refractory's materials and decrease of porosity, etc. are needed to make their lives longer.

keywords: ash melting furnace, refractories, SiC system refractories,SiC- Al_2O_3 system refractories