

〈技術レポート〉

NiO-Al₂O₃系不定形耐火物の耐スラグ浸食性について

浜松研究所 RI分野 原 智彦

ごみの排出量増大と、ダイオキシン等の有害物質排出が社会問題となり、ごみ焼却灰の減容と無害化、そしてごみの燃焼エネルギーを利用した省エネルギーシステムを達成する方策として、熱分解ガス化溶融システムが注目されている。

弊社では、このシステムの主要設備である旋回溶融炉用として、その厳しい使用条件に耐えうるNiO-Al₂O₃系の耐火物を新たに開発した（特許申請中）。

この耐火物は、実績のあるCr₂O₃-Al₂O₃系に匹敵する耐食性を有し、クロムを含有しない環境にやさしい耐火物である。

1. はじめに

我々人間生活の利便性が高まると同時に、人口が増加するに従って、ごみの排出量も飛躍的に多くなってきた。最近、ごみの不完全焼却によって有害なダイオキシンが発生し、焼却場の近隣住民に不安を与えている。また、焼却灰の埋立処理施設で地下水を汚染させる問題が発生しており、焼却灰の最終処分場用地そのものの確保も難しい状況になっている。

このようなごみ処理の難問を解決できる方策の一つとして、焼却灰を溶融する方法が注目を浴びている。

平成3年、焼却施設の燃焼排ガスに含まれる飛灰が煤塵（ばいじん）として特別管理廃棄物に指定され、その処理方法として、①溶融固化、②セメント固化、③薬剤による溶出防止、④酸等による重金属抽出安定化のいずれかの方法で行うよう義務づけられたことにより、ごみ焼却灰溶融の必要性が高まった¹⁾。

この中で、溶融固化の方法は、飛灰に限らず、焼却残渣（主灰）をも処理対象とし、1,300℃以上の高温で溶融することでダイオキシンを分解する

ことができると共に、重金属を溶融スラグ内に封じ込めることが可能になる。また、灰をスラグ化して減容することで、最終処分場の使用延命化を図り、溶融したスラグをアスファルト舗装の路盤材やインターロッキングブロックの粗粒骨材等に再利用する事も可能になり、各自治体も積極的に導入を検討している。

また、近年、各溶融炉メーカーが開発に最も力を入れている熱分解ガス化溶融方式は、600℃程度の低温燃焼時に発生するガスや残渣を熱源として焼却灰を溶融する方式であり、エネルギーコストが低く抑えられる点に差別化のポイントがある。

熱分解ガス化溶融炉は、前述のようにいろいろな利点を有し、ゴミ関連の環境保全に寄与できるシステムとして、30社以上のメーカーが参入して、その技術力を競っているが、この溶融炉の内部ライニング材としては、アルカリ分や塩素等の影響と1,300℃以上の高温、および20m/sec以上のガス風速に対し、耐久性の高い材料が求められている。

現在、酸化クロム（Cr₂O₃）を含む耐火物（煉瓦および不定形耐火物）が広く使用されているが、6価クロムの公害問題を含んでおり、使用後の廃材には無害化処理が必要となってくる。

本稿では、 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 系（以下、クロム系と記載する）材料の問題点を克服し、酸化ニッケル（NiO）を用いることで、無公害で、かつクロム系に匹敵する高耐久性の溶融炉用耐火物を開発したので、その特性について報告する。

2. ごみ焼却灰溶融炉の概要

2.1 焼却灰溶融方式とごみ直接溶融方式について

各家庭や事業場から排出された可燃ごみは、焼却され灰となって、ごみの体積の10%程度にま

で減容されるが、更に焼却灰を溶融する事により初期のごみ体積の3~5%にまで減容できる。

ごみ焼却灰の溶融方式としては、既設の焼却炉に溶融炉を後付けて設置し、焼却炉から排出される灰を二次的に溶融する方式である『焼却灰溶融方式』および、ごみを可燃性のガスと残渣に熱分解し、旋回炉などで燃焼溶融する『ごみ直接溶融方式』とがある。図1に溶融処理方式の分類²⁾を示す。

特に後者のごみ直接溶融方式はごみの持つエネ

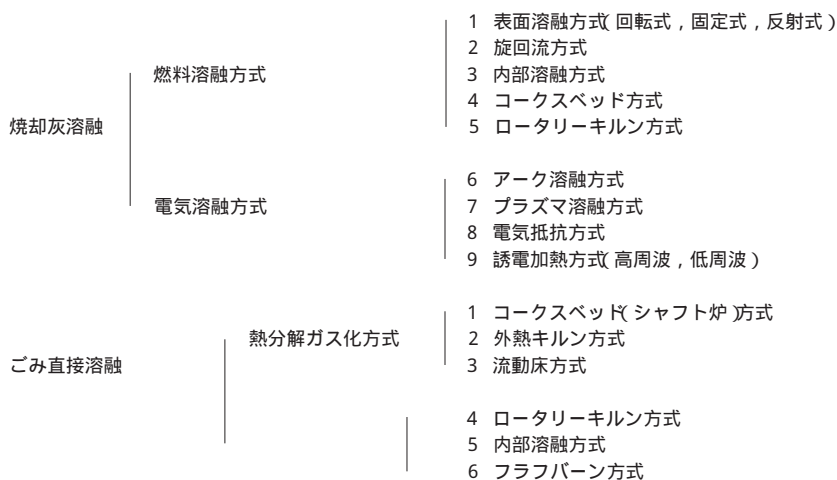


図1 溶融処理方式の分類

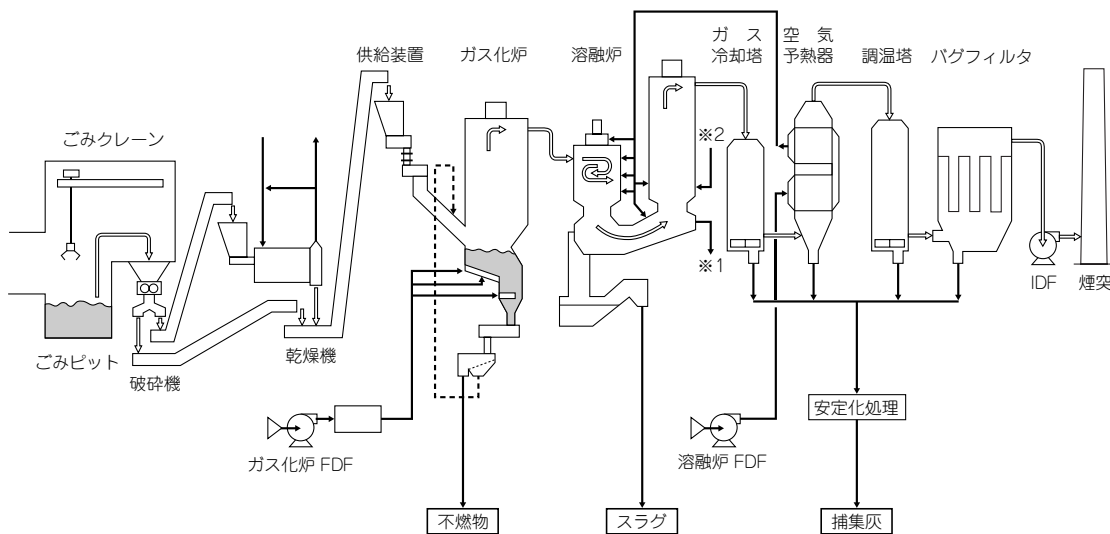


図2 流動床式ガス化溶融炉実証プラントフローシート（日立造船株式会社殿ご提供）

ルギーを利用して溶融処理を行うため省エネルギー型であり、関係各社の開発が急ピッチに進んでいる。

2.2 流動床式ガス化溶融炉について

今回、弊社の耐火物を評価いただいた溶融炉は、日立造船株式会社殿の流動床式ガス化溶融炉で、装置のフローを図2に示す。

この方式は、実績のある流動床式焼却炉（ガス化炉）と、旋回式溶融炉、および排ガス処理装置で構成されている。

流動床式ガス化炉に投入されたごみは、500～600℃付近の温度で熱分解ガスと熱分解残渣とに分解される。

流動床式ガス化炉での炉底排出残渣からは、鉄・アルミニウム・その他不燃物等が回収され、熱分解残渣は、熱分解ガスと共に旋回式溶融炉に導入されて、約1,400℃で燃焼溶融される。溶融したスラグ（灰の溶融物）は水中で急冷され水砕して粒状となり、インターロッキングブロックの骨材やアスファルト舗装の路盤材等に再利用することが検討されている。

3. 従来の耐火物

3.1 溶融炉に使用されている耐火物

現在広く使用されている不定形耐火物（キャストブル材）は、施工現場にて粉体の材料に所定量の水を加え、ミキサーで混練し、型枠の中に流し込む方法で施工される。流し込まれた耐火物は型枠の中で硬化し、型枠を脱型した後、熱風乾燥を施してライニング壁構造を形成する。

高速で飛散する溶融スラグによる物理的な摩耗、あるいは化学的な浸食に曝される過酷な使用条件に耐え得る耐火物として、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系（クロム系）、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系（以下、マグネシア系と記載）、その他、炭化珪素やジルコニア等を配合した材料等が試されている³⁾が、この中でクロム系が最も実績のある材料として広く使用されている。

3.2 クロム系耐火物の問題点

Cr_2O_3 （酸化クロム）を添加した耐火物は非常に高いスラグ耐食性を示すことは良く知られているところであるが、アルミナセメントに含まれるCaOの存在下では、600～1,400℃に加熱された場

合、6価のクロムを生成する可能性があり⁴⁾、解体時の廃材処理等で注意を要する。

4. $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火物

4.1 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火物開発の狙い

前述のように、 Cr_2O_3 を添加した耐火物はスラグに対する耐食性は優れていても、6価クロム生成の危険性を含んでいるため、弊社では、 Cr_2O_3 を含まない（クロムフリー）材料で、クロム系以上の耐食性を有する耐火物を開発することを目標に検討を行った。

4.2 バーナー式回転浸食試験炉による評価

高温化でのスラグの流動による動的な耐久性を定量評価するため、写真1・図3に示すようなバーナー式回転浸食炉【戸田超耐火株式会社製】を用いて浸食試験を行った。

試験前の試料断面積に対する、試験後の試料断面積の減少量の比を浸食率として、次式を用いて、



写真1 バーナー式回転浸食試験炉

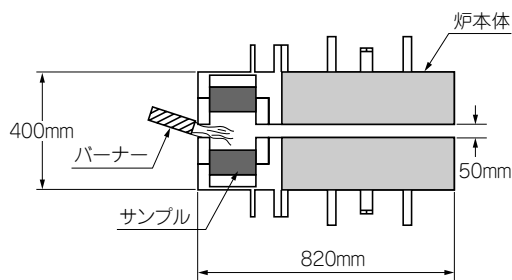


図3 バーナー式回転浸食試験装置の概略

耐久性評価の指標とした。

$$\text{浸食率}(\%) = 100 \times (S_1 - S_2) / S_1$$

S_1 (mm²): 試験前の試料断面積

S_2 (mm²): 試験後の試料断面積

標準的な試験条件を下記に示す。

炉内温度: 1,500℃

試験時間: 8hr連続

浸食材: ガス化溶融実証炉排出スラグ

[日立造船株式会社殿ご支給]

回転速度: 6rpm

炭化珪素系 [弊社: SiC(80%)-Al₂O₃セメントレス系], アルミナ系 [弊社: Al₂O₃セメントレス系], マグネシア系 [他社品: MgO配合量10%], クロム系 [他社品: Cr₂O₃配合量10%, 以下, クロムAと記載する] の4種類について, バーナー式回転浸食炉による浸食率の比較を行った結果を図4に示す。

この浸食率の比較から, この時点における試料の中では, クロムAが最も優れていることがわかる。

4.3 NiO添加によるスラグ耐食性

前述の弊社セメントレスのアルミナ系材料に酸化ニッケル(NiO)を1~10%添加した時の浸食率測定結果を図5に示す。

NiOを添加していくに従って, 浸食率は低下していくが, 4%程度で極小となり, それ以後はむしろ浸食率が上がってくる傾向が認められた。

次いで, NiO添加量: 4%をベースに, 材料の粒度分布, 配合化学組成, 有機流動化付与剤(分散剤)等の配合を検討し, 施工流動性, 物性, スラグ耐食性のバランスを考慮した配合を開発した。

塩基度(CaO/SiO₂以下, C/Sと記載する)=0.8のスラグを用いて, 試験時間8hrの場合と, 塩基度(C/S)=2.0のスラグを用いて, 試験時間16hrの場合におけるスラグ浸食性を評価した。NiO系開発品とクロムA, および前述のマグネシア系他社品の浸食率を比較した結果を図6に示す。

C/S=0.8, および2.0で, NiO系開発品はクロムA(C/S=0.8では, マグネシア系他社品)と比較して同等以上の性能を有していることが分かる。

4.4 回転浸食試験後の化学組成分析

NiO系開発品とクロムAについて, バーナー式

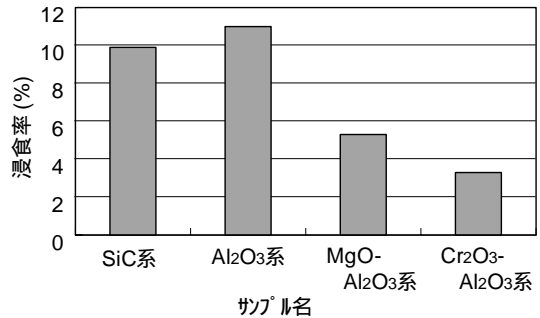


図4 各種耐火材の浸食率

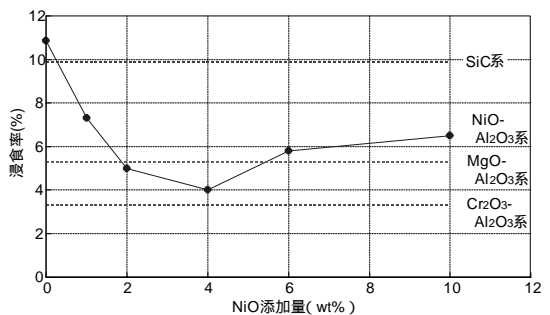


図5 NiO添加量と浸食率の関係

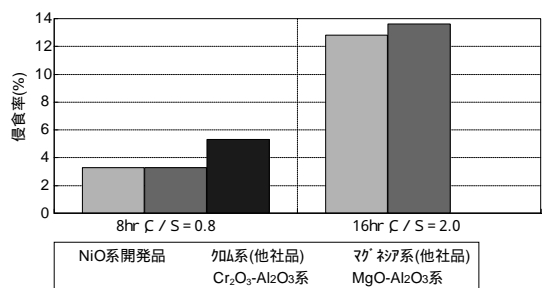


図6 回転浸食試験におけるNiO系開発品との比較

回転浸食炉で浸食試験を行った後, 試料断面のX線マイクロアナライザー(EDS)による化学組成分析を行った。

EDSによる断層化学組成分析結果を図7に示す。断面の外観より, NiO系開発品はスラグの浸透による変色層の厚みが3mm程度であるのに対し, クロムAは粗粒骨材の変色層の厚みから, 平均12mm程度である。

EDSによる断層分析結果も, 前述の断面変色部

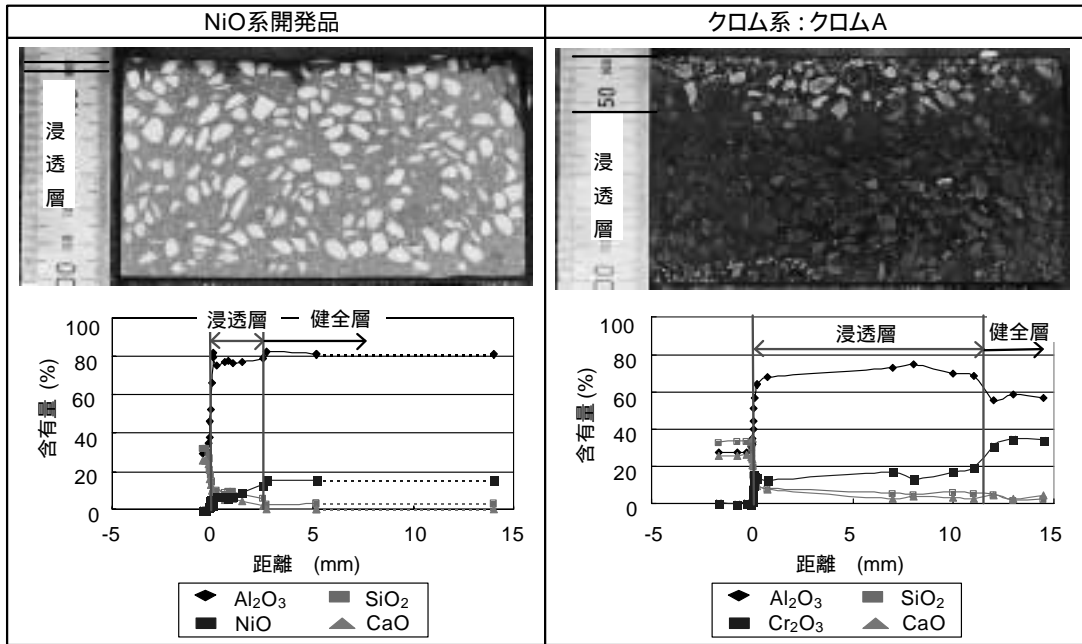


図7 回転浸食試験後の耐火材の化学組成分析結果

において大きな組成変化が生じていることを示しており、NiO系開発品が、クロムAに比べ、スラッグの浸透が少ないことが分かる。

4.5 細孔径及び内部組織について

NiO系開発品とクロムAの両者について、110℃乾燥後(時間：24hr)と1,400℃焼成後(時間：5hr)の各材料の平均細孔径の測定、並びに走査電子顕微鏡(SEM)による内部のマイクロ構造観察を行った。その結果を表1および写真1～写真4に示す。

110℃乾燥後の平均細孔径は、両者共に0.1～0.2 μm程度で、表面状態も微粒子が集まったような外観であったが、1,400℃焼成後においては、NiO系開発品は平均細孔径が2倍程度拡大し、外観の変化もほとんど認められないのに対し、クロム系材料では、平均細孔径が30倍程度も拡大し、組織の外観からも粒成長が認められた。

表1 平均細孔径の比較

	NiO系開発品	クロムA
平均細孔径(μm)		
110 乾燥後	0.23	0.13
1,400 焼成後	0.46	4.14

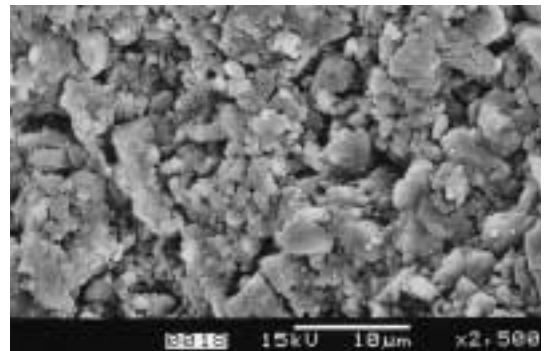


写真1 NiO系開発品 (110℃)

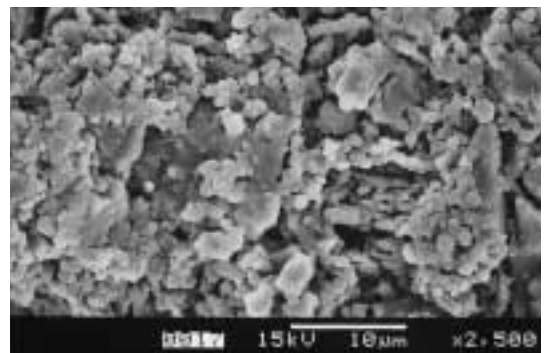


写真2 NiO系開発品 (1,400℃)

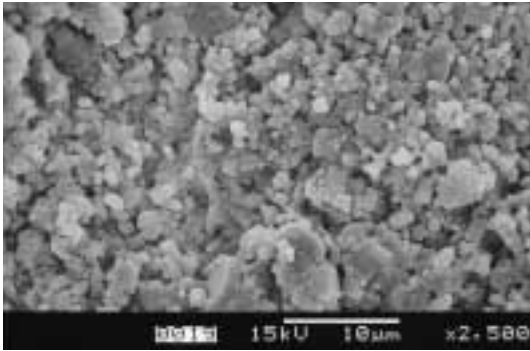


写真3 クロムA (110℃)

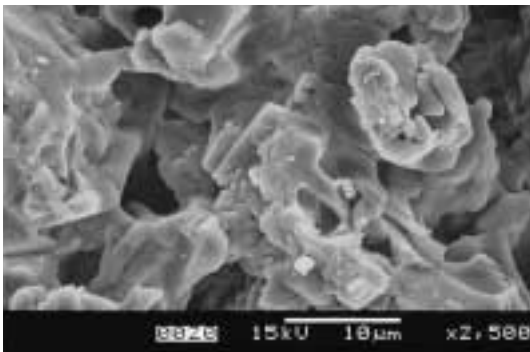


写真4 クロムA (1,400℃)

また、酸化ニッケルの添加量による浸食率と1,400℃焼成品の平均細孔径の変化傾向を図8に示した。

酸化ニッケルの添加量が4%に近づくにつれて、平均孔径は減少し、スラグ浸食率も低下していることが分かる。

4.6 焼成前後の粉末X線回折分析

前述のように、1,400℃焼成前後における、NiO系開発品とクロムAの平均細孔径およびマイクロ構造の変化に差異が認められる。

110℃乾燥品（時間：24hr）、1,200℃、および1,400℃焼成品（いずれも、時間：5hr）のそれぞれのX線回折結果を図9、および図10に示す。

分析の結果、NiO系開発品は110℃乾燥時、 α -アルミナと酸化ニッケルであったものが、1,200、および1,400℃焼成後、アルミナと酸化ニッケルが反応し、マトリックス部分（粗粒骨材を繋いでいる組織部）の酸化ニッケルの結晶が消失し、 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ のニッケルスピネルを生成してい

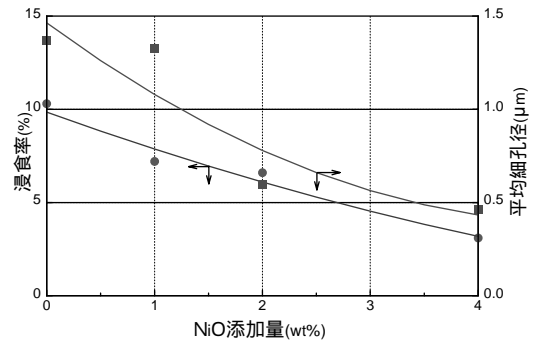


図8 NiO添加量と浸食率および平均細孔径の関係

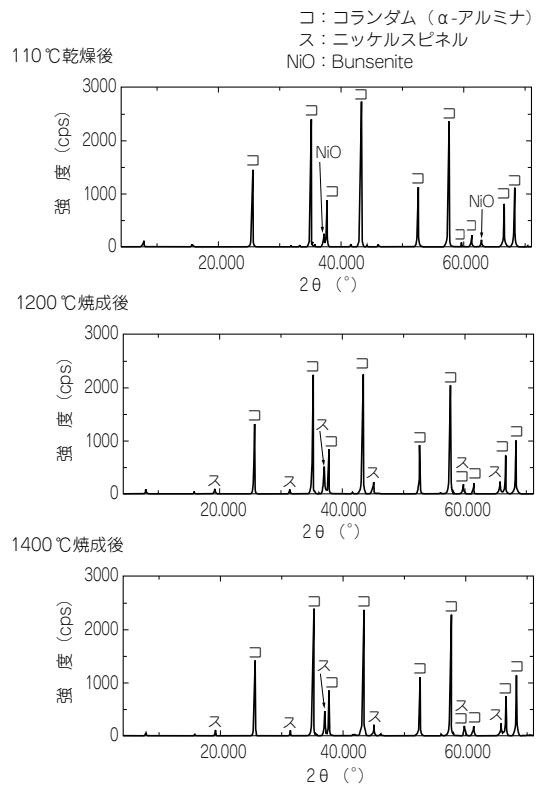


図9 粉末X線回折分析チャート (NiO系開発品)

ることが分かる。

これに対して、クロムAは、110℃乾燥時には、 α -アルミナと酸化クロムであった構造が、1,200、および1,400℃焼成後、酸化クロムの結晶が消失し、 α -アルミナの構造に近い $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の固溶体を形成している。この固溶体形成の際、それぞれの微粉同士が焼結して粗大化し、組織の細孔径

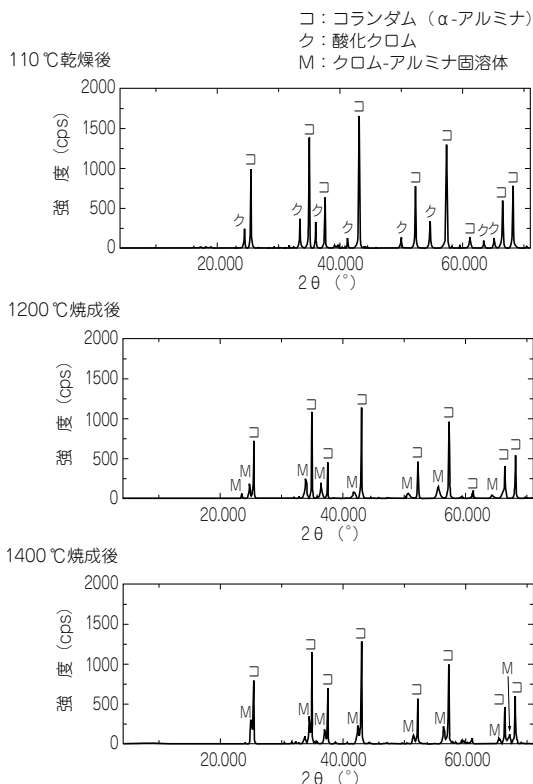


図10 粉末X線回析分析チャート（クロムA）

が大きくなったものと考えられる。

5. NiO-Al₂O₃系耐火物の耐食機構に関する考察

以上のように、NiO系開発品はアルミナ系セメントを含まず、マトリックスに高耐熱のNiO-Al₂O₃のニッケルスピネル（融点：2,100℃）を形成することで、スラグの浸透に対して、より抵抗力が増大したと考えられる。また、焼結による粒成長度合いが小さいため、細孔径の増大も最小限に抑えられ、熔融スラグの浸透を抑制しているものと考えられる。

これに対して、クロム系材料は酸化クロムとアルミナとの固溶体形成で、気孔径が極端に大きくなり、熔融スラグの浸透を容易にすると共に、浸透層と健全部との組成の差異によって層間剥離を誘発する傾向が強いことが示唆される。

6. NiO系開発品の物性

NiO系開発品の各種物性値をクロムAと対比して、表2に示す。

表中のタップフロー値と振動フロー値は混練後の材料の流動性を示す値である。

タップフロー値の測定は、JIS-R5201-92：セメントの物理試験方法に準拠し、当社の流し込み施工型緻密質キャストブルの流動性の評価にも採用している方法¹⁾で、体積約340cm³の試験材料を直径300mmのテーブル状に置き、振幅12mmの振動を15回与えた時の材料の広がり具合を、その直径で示す方法である。

振動フロー値は、現場でバイブレータ施工すること想定して、周波数60Hzに設定した振動テーブル上に、タップフロー値測定と同量の試験材料を載せて30秒間振動した時の材料の広がりを直径で示したものである。

どちらの値もNiO系開発品の方が、クロムAに比べ、少ない混練水量で大きな値を示しており、NiO系開発品の流動性が優れていることを示している。

また、強度（曲げ強さ、および圧縮強さ）の比較においても、NiO系開発品は曲げ強さで2倍、圧縮強さでは乾燥時で4倍近い値を示している。

7. 日立造船(株)殿実証炉での実機評価

岐阜県養老郡養老町に建設されている日立造船(株)殿の流動床式ガス化実証炉〔処理能力：33ton/day〕の巡回熔融炉内上部に平成11年11月、NiO系開発品を約4m²、試験的に施工し、他社製クロム系材料との比較実機評価を行っている。現在のところ、クロム系と比較し、遜色のない結果が得られている。今後も継続して耐久性を追跡調査していく予定である。

8. おわりに

無公害でクロム系に匹敵する高いスラグ耐食性を有するNiO-Al₂O₃系の耐火物を開発し、現在、特許申請中である。

この材料はテーブル評価を経て、現在、ガス化熔融実証炉にて実機評価を受けているが、無公害

表2 NiO系開発品の性能値一覧

測定項目	品名	NiO系 開発品	クロム系 クロムA
混練水量 (wt%)		5.0	5.5
タップフロ値 (mm)		185	145
振動フロ値 (mm)		300	285
高密度 (g/cm ³)	1,400 × 5hr	3.21	3.30
線変化率 (%)	1,400 × 5hr	- 0.21	0.25
曲げ強さ (MPa)	110 × 18hr	14.3	6.4
	1,400 × 5hr	46.9	29.6
圧縮強さ (MPa)	110 × 18hr	64.8	17.1
	1,400 × 5hr	122.6以上	98.6
見かけ気孔率 (%)	110 × 18hr	11.9	12.8
	1,400 × 5hr	16.6	16.0
熱伝導率 (W/m·k)	at 1,400	2.06	2.93
熱間線膨張係数 (1/)	at 1,400	9.3×10^{-6}	9.1×10^{-6}
化学組成 (wt%)	Al ₂ O ₃	95.5	81.0
	SiO ₂	0.5	0.9
	CaO	-	1.6
	NiO	4.0	-
	Cr ₂ O ₃	-	13.7
	その他	-	2.8

耐火物として、今後の大きな期待が寄せられている。

今後もユーザー各位のご評価を受けて、環境にやさしい、より良い製品として改良検討を続けていく所存である。

9. 謝辞

日立造船株式会社殿南濃実証炉におけるNiO系開発品の実機評価とご指導をいただいた同社環境・プラント事業本部の関係各位に対し、心より厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 平山直道 都市と廃棄物, vol.29, No.10, 47 (1999)
- 2) 静岡県環境局廃棄物対策室 “ウェイスト・ウォッチング” 5号, 4 (1997)
- 3) 大西武雄, 西原 健, セラミックス33, No.7, 508-513 (1998)

- 4) Donald J. Bray: Am. Ceram. Soc. Bull, 64 [7] 1012-16 (1985)
- 5) 山崎直樹, 原 智彦 ニチアス技術時報: No.309, 8-13 (1998)

筆者紹介



原 智彦

浜松研究所 RI分野
グループリーダー