廃棄物溶融炉用耐火物

Refractorise for Waste Melting Furnace

Key-words：Waste melting furnace, Al_2O_3-Cr_2O_3 castable, ZrO_2, Stabilization rate, Stress relief

森谷　典生

Norio MORITANI（YOTAI REFRACTORIES Co., Ltd.）

1. はじめに

近年の日本では人口の減少とともに一般廃棄物の排出量も減少傾向である．2007年度における排出量5082万tから比較すると2016年度では4317万tと765万tの減少である．それに伴い，一人当たりの1日の排出量も942gと2007年度と比較すると147g減少している[1]．2011年以降7年連続で人口が減少しており，減少幅も7年連続で拡大している[2]．一方，産業廃棄物総排出量はここ数年約4億tとほぼ横ばいである．排出された産業廃棄物は中間処理に約79%，直接再生利用に約20%，直接最終処分に約1%の割合で処理されている．中間処理された廃棄物については減量化および処理後再生して77%再利用された．減量化および処理後再生利用に欠かせない設備が廃棄物溶融炉である．

溶融炉にはさまざまな形態があり，表面溶融炉，コークスベット炉，アーク炉，電気抵抗炉，直流炉，プラズマ炉，ガス化溶融炉（キルン型，流動床型），直接溶融炉等に分類できる．溶融炉に使用される耐火物は炉の形式および使用カ所によって異なるが，溶融スラグと接触する部分はCr_2O_3含有率の高い比較的高価な耐火物が使用されることが多い．これは溶融スラグがNa_2O，K_2O等のアルカリ，Cl，SO_4等の酸を含み，塩基度（CaO/SiO_2）が0.3～1.5と低く，操業温度が1300～1800℃と耐火物の損傷に与える影響が大きい環境にあるためである．本稿においては溶融炉用耐火物として使用されるAl_2O_3-Cr_2O_3質キャスタブルの現状と耐用向上の検討について述べる．

2. Al_2O_3-Cr_2O_3質キャスタブル

溶融炉の運転条件が最も過酷なカ所にAl_2O_3-Cr_2O_3系キャスタブルが広く用いられている．特に酸化雰囲気化で多く使用されている．Cr_2O_3（酸化クロム）は2265℃という高い融点を持ち，さらに他の耐火物成分との共融点も比較的高い[3]．そのため，Cr_2O_3は他の耐火物に添加した場合，高温特性を劣化させることなく耐火物の特性を向上することができる．またCr_2O_3は溶融スラグに溶解しないもしくは少量の溶解で飽和することができる．

溶融スラグは産業や設備の違いにおいてさまざまであり，かつ多種多様な成分が混在している．その中でも代表的なスラグ成分としてCaOとSiO_2があげられる．2つの成分の比を塩基度と呼び，一般的にCaO/SiO_2の値はスラグの反応性を示す指標となっている．一方，多くの耐火物に使用される酸化物Al_2O_3，MgOとの関連でいうと，例えば1600℃におけるCr_2O_3，Al_2O_3，MgOに対してSiO_2とCaOのみからなるスラグに対する飽和反応量をCr_2O_3-CaO-SiO_2，Al_2O_3-CaO-SiO_2，MgO-CaO-SiO_2の各相平衡状態図に基づいて求めると，塩基度（CaO/SiO_2）が1.0の組成をしたスラグに対するAl_2O_3の飽和反応量は72%であり，MgOの飽和反応量は24%である．それに対して，Cr_2O_3の飽和反応量はわずか6%であり，他の耐火物成分に比べてスラグに溶出しにくい[4),5)]．しかしながら，耐火物中のCr_2O_3含有量が増加するにしたがって耐熱スポーリング性が低下するという欠点がある[6)]．溶融炉ではバーナ付近や処理物の投入口付近，空気ノズル周囲等の温度変動が激しく耐熱スポーリング性を必要とするため，Al_2O_3-Cr_2O_3質キャスタブルを使用する場合は，これを改善するためZrO_2を添加する手法が用いられる．

3. Al_2O_3-Cr_2O_3質キャスタブルへのZrO_2添加効果について

ZrO_2は2700℃近い高融点を持ち，低熱伝導，耐熱性，耐食性，高強度等さまざまな機能を有している．特徴の一つには温度域によってさまざまな相転移をすることが知られている．室温付近では単斜晶であるが，温度の上昇に伴い正方晶，立方晶と相転移する．約4%の体積変化を伴うため，繰返し温度変動があると最終的には崩壊にいたる．これを防止するため，ZrO_2に安定化剤としてCaOを添加し，相転移を抑制することが知られている．この効果はCaO以外にもMgOやY_2O_3等でも見いだされているが，機能面や価格面からも耐火物ではCaOの利用が多い．しかしながら，高温化での長期使用においては相転移による脱安定化現象が起こり，安定化剤の種類や量が重要なファクターとなる．Al_2O_3-Cr_2O_3質キャスタブルへの添加剤として使用する場合，部分安定化ZrO_2は，耐火物中にマイクロクラックを誘発し，応力緩和能を高めることがわかっている．部分安定化ZrO_2を使用することで耐火物内に単斜晶を生成させマイクロクラック効果により応力緩和が可能であるという報告もある[7),8)]．

また，ZrO_2はCr_2O_3と同様にスラグに対する溶解

© 日本セラミックス協会

度が小さく，スラグ粘性を増加させるため，耐火物の耐溶損性が向上する．熱変化に伴う相転移の影響については，添加する ZrO_2 の種類を工夫することで軽減でき，残存線膨張収縮の増加を抑制することができるという報告もある．以上より Al_2O_3-Cr_2O_3 質キャスタブルへの ZrO_2 添加効果を検討した．

4. 実験

4.1　試作配合

ベースとなる耐火物は溶融炉で広く用いられている Al_2O_3：65%，Cr_2O_3：30%の低セメントキャスタブルとした．添加する ZrO_2 はそれぞれ 2mass%とし，安定化剤，安定化率の異なる 4 つの ZrO_2 を用意した．その内訳を**表 1** に示す．

4.2　基本物性

表 1 に示した各種 ZrO_2，a～d を添加したキャスタブル A～D および ZrO_2 を未添加のキャスタブル E を用意した．添加水分 4.2%で混練し，40×40×160mm の型枠に流し込んだ後 110℃で乾燥を行い，1000℃，1500℃で焼成した．それぞれの試料について曲げ強さ，かさ比重，見掛気孔率を測定した．曲げ強さは JIS R2553，かさ比重および見掛気孔率は JIS R2205 に準じて測定した．

結果を**表 2** に示す．ZrO_2 原料や添加の有無による基本物性に大きな差は確認されなかった．

4.3　残存線膨張収縮率

40×40×160mm の試料を 110℃で乾燥させた後，1500℃にて 3h，5 回繰り返し加熱を行い，JIS R2554 に準じて残存線膨張収縮率を測定した．測定結果を**図 1** に示す．

①いずれの試料も残存線膨張を示す結果となった．

②CaO 安定化 ZrO_2 を添加した中で安定化率が高い A は 9h 加熱以降の膨張が小さく，優れた容積安定性を示した．安定化率の高い ZrO_2 は脱安定し難い特徴があり，その影響と推察される．

③MgO 安定化 ZrO_2 は加熱に伴い膨張した．MgO 安定化 ZrO_2 は線変化率の大きな Periclase の存在および MgO の脱固溶が起こりやすいため，残存線膨張率が大きかったと推察される．

4.4　熱間線膨張率

それぞれの試料について，JIS R2207-1 に準じて熱間線膨張率を測定した．測定結果を**図 2** に示す．

①安定化率の高い ZrO_2 を使用した試料ほど 1000℃付近からみられる異常膨張収縮は少ない傾向にあった．安定化率が 95%の ZrO_2 原料 a を添加したキャスタブル A については温度に対してリニアな熱間膨張率曲線となった．添加している ZrO_2 の熱間線膨張率に依存した結果であると推察される．

表 1　ZrO_2 原料

ZrO_2 原料	a	b	c	d
粒度	#350			
化学成分値 /mass%				
CaO	5.5	4	−	−
MgO	−	−	5	−
ZrO_2	92	94	94	99.5
XRD Monoclinic	+	+ +	+ +	+ + + + +
Cubic + Tetragonal	+ + + + +	+ + + + +	+ + + + +	−
安定化率／%	95	85	90	0

※）X 線回折強度（強）+ + + + + > + + + + > + + + > + + > +（弱）

表 2　キャスタブルの基礎物性

試　料		A	B	C	D	E
添加 ZrO_2 原料		a	b	c	d	−
添加水分量　/mass%		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
冷間曲げ強さ /MPa	110℃×24h	14.6	14.0	13.9	13.8	14.8
	1000℃×3h	24.4	20.5	21.5	19.8	25.6
	1500℃×3h	36.4	33.8	33.4	35.7	37.0
かさ比重 /g・cm^{-3}	110℃×24h	3.48	3.46	3.49	3.46	3.44
	1000℃×3h	3.43	3.42	3.44	3.41	3.41
	1500℃×3h	3.43	3.42	3.44	3.41	3.43
見掛気孔率 /%	110℃×24h	9.0	9.5	9.2	9.4	9.2
	1000℃×3h	15.3	15.2	14.8	15.1	15.0
	1500℃×3h	14.0	14.0	13.9	14.0	13.8

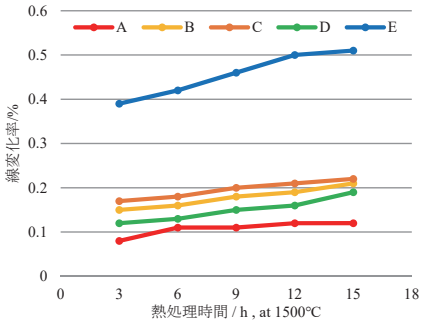


図 1　熱処理時間と残存線膨張収縮率との関係

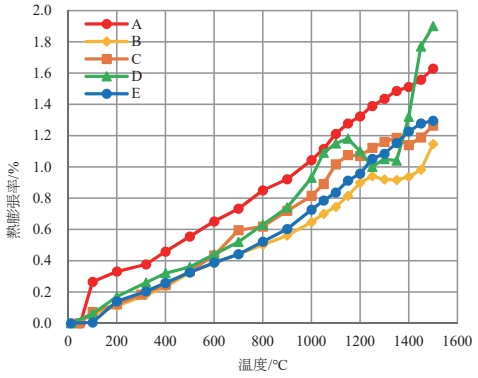


図 2　熱間線膨張率曲線

②安定化率が低いB，Cでは1000℃付近で異常膨張収縮が確認された．Bに使用しているZrO_2は安定化率が低く，脱安定を起こしやすい．また，MgO安定化ZrO_2を使用したCについてはMgOの方がCaOに比べ脱安定化が進みやすいため，その影響が異常膨張収縮に繋がっている．

③未安定ZrO_2を添加したDは1000℃付近での異常膨張収縮が顕著に現れた．未安定ZrO_2の相転移に基づく挙動によるものと推察される．

④CaO安定化ZrO_2の安定化率が異なるAとBを比較すると，安定化率が高いほど，熱間線膨張率は大きい傾向を示した．これはZrO_2単味でも安定化率の違いにより同様の挙動を示すことから，ZrO_2原料に起因したものと推察される．

⑤ZrO_2を添加していないEはリニアに膨張している．

4.5　侵食試験

各試料の耐溶損性について評価するため，回転ドラムを用いて回転侵食試験を行った．条件は1500℃で20h行い，侵食剤にはC/S=1.5の合成スラグを用いた．試験手順を以下に示す．

①加熱面が230mm×55mmとなるように流し込んだ後110℃で24h乾燥したキャスタブルを用意した．

②試料を組み立て周りにスタンプ材を充填させた．

③組み立てた後，ローラーにセットした．

④ドラムを6rpmの回転速度で回転させながら，酸素＋プロパンバーナーを使用し，1500℃～1550℃×20h試験を実施した（**図3**）．

⑤侵食材は1時間毎に約1kg交換を行った．本試験では計20kgの侵食剤を使用した．試験後，試料の加熱面を中央で切断し，切断面のバーナー側から10mmを起点に30mm間隔で8点を測定し平均値を求め評価した（**図4**）．

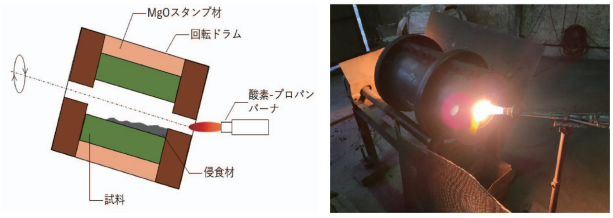


図3　侵食試験概略図および試験写真

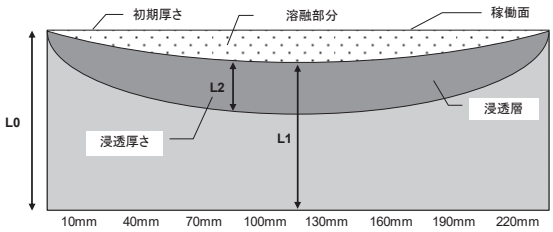


図4　試験後測定位置

試験後のA～Eの切断面写真を**表3**に示す．試料Aの侵食量を100として他の試料と比較した結果を**図5**に示す．なお，数値は小さい方が優れる結果を示している．

①C，D，Eが優れた耐溶損性を示した．Cは融点が最も高いMgOが含まれていることによるものと推察される．Dは安定化剤が添加されておらず，ZrO_2，Cr_2O_3共に融点が高いためと推察される．EはZrO_2を添加していないため融点を低下させる物質がないためと推察される．

②耐浸透性については，MgO安定ZrO_2を添加したCが優れる結果となった．

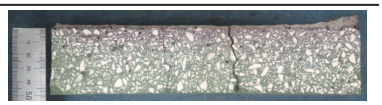
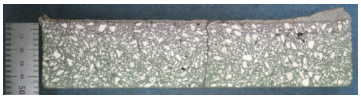
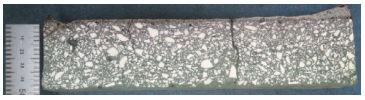
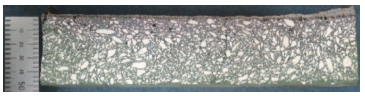
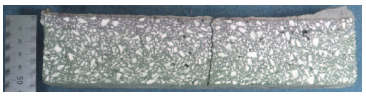
③CaO安定化ZrO_2は安定化率が高いほど脱安定化が起こり難く，相転移も生じ難いためクラックの発生に至らず，耐浸透，耐侵食性に優れる結果となった．

4.6　耐熱スポーリング試験

各試料の耐熱スポーリング性を評価するため，熱スポーリング試験を行った．試験方法はJIS R2657に準じて，強制空冷法により行った．試験の概要を**図6**に，試験結果を**表4**に示す．

①CaO安定化ZrO_2の中で安定化率の異なるAとBを比較すると安定化率の高いAが劣る結果となった．

表3　侵食試験後切断面

A	
B	
C	
D	
E	

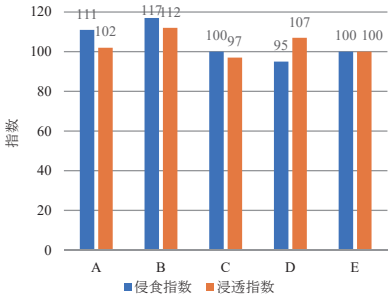


図5　侵食試験結果

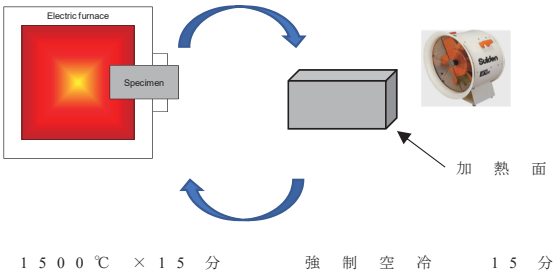
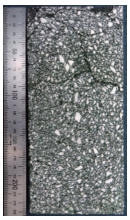
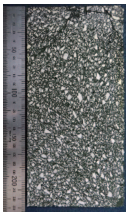
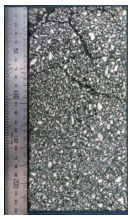
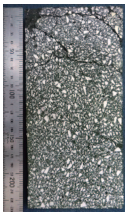
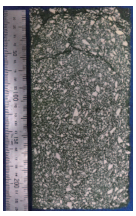


図６　耐熱スポーリング試験概略図

表４　試験後切断面写真

A	B	C
		
D	E	
		稼働面

Ｂは Ａと比較して脱安定しやすく，結晶相として Monoclinic が多く生成し，元から存在する Cubic と Tetragonal との間に熱膨張差が生じることで，マイクロクラックを生成し応力を緩和していると推察される．

②MgO 安定化 ZrO_2 を添加した C は熱膨張率が大きいことから，耐熱スポーリング性は劣る結果となった．

③未安定 ZrO_2 を添加した D は相転移の影響により，微細なクラックが多く確認された．

④ZrO_2 を添加していない E はクラックが深くまで進展しており耐熱スポーリング性が低い．

4.7　試験結果のまとめ

4.7.1　安定化率について

安定化率が高いほど，容積安定性に優れる結果となった．また，熱間線膨張率もリニアになり，降温時膨張曲線は昇温時の直線に近い軌跡を辿る．安定化率の違いによる耐溶損性への影響については，大きな差は見られなかったが，耐浸透性については安定化率が高いほど優れる結果となった．その反面，耐熱スポーリング性は安定化率が高いほど低下する結果となった．

ZrO_2 の安定化率を高くすることで，容積安定性は向上し，耐浸透性は向上するが，耐熱スポーリング性は低下する．

4.7.2　安定化剤について

MgO 安定化 ZrO_2 は CaO と比較し，容積安定性，耐熱スポーリング性が劣る結果となった．しかし，耐溶損性，耐浸透性は向上する結果となった．安定化剤によって異なる特徴を示すことがわかった．

4.7.3　未安定 ZrO_2 について

未安定 ZrO_2 添加品は繰り返し焼成することで残存膨張が大きくなり，容積安定性は劣る．熱膨張率曲線も異常膨張収縮を起こす．しかし，耐溶損性は向上する結果となった．耐熱スポーリング性についてはクラックを多く発生し，低下する傾向にあった．未安定 ZrO_2 添加品は耐溶損性のみが向上することがわかった．

5. まとめ

ZrO_2 の添加量は 2mass％と極微量であるにもかかわらず，Al_2O_3-Cr_2O_3 質キャスタブルの性能に大きく影響を及ぼすことがわかった．さまざまな形態の溶融炉に対して適材適所な原料を選定することにより，耐火物の長寿命化は十分に期待し得る．耐火物は多種多様な化学成分や粒度を持つセラミックスであるため，組み合わせのパターンは無限大である．先にも述べたように溶融炉に使用される耐火物には，耐溶損性の観点から Cr_2O_3 の添加が必須である．現状では安全性に問題のある六価クロムの発生というリスクを回避するため，今後は Cr_2O_3 含有耐火物を上回るような新たな組み合わせが発見されることを期待する．

文　献

1）　環境省，日本の廃棄物処理平成 28 年度版．
2）　総務省統計局，平成 27 年国勢調査人口等基本集計結果．
3）　I. S. Kainarski and E. V. Degtyare, *Ogneupory*, **1**, 42–46（1997）．
4）　山口明良，廃棄物学会誌，**13**, 47–53（2002）．
5）　鉄鋼基礎共同研究会，溶鉄・溶滓部会“溶鉄，溶滓の物性値便覧”日本鉄鋼協会（1972）p.63.
6）　原口純一，汪　哲，林　幹基，有吉騏三郎，耐火物，**55**, 174–182（2003）．
7）　堀　三郎，“強靭ジルコニア”，内田老鶴圃（1990）．
8）　宮路貴浩，木田音次郎，岡本公男，坂本　敏，耐火物，**53**, 404（2001）．

筆 者 紹 介

森谷　典生（もりたに　のりお）
京都工芸繊維大学大学院修士課程修了後，2016 年に(株)ヨータイに入社，技術研究所に配属され今に至る．
［連絡先］　〒701-3204　岡山県備前市日生町日生 2601 番地　(株)ヨータイ　技術研究所
E-mail：moritani@yotai.co.jp