

# ごみ処理施設内環境でのセラミックスの腐食

藤根 道彦 ((株)超高温材料研究所)

元島 栖二 (岐阜大学 工学部)

丸山 俊夫 (東京工業大学 工学部)

## 1. はじめに

都市ごみは全国で 5,030 万トン/年(1997) 排出され、その内の 74%が焼却処分されている。このようにごみ処理施設(焼却炉、灰溶融炉、ガス化溶融炉等)は、我々の生活に必要不可欠な施設となっており、今後ますます集約化・大型化が進められる方向にある。

一方、地球環境の温暖化防止対策として CO<sub>2</sub> 排出量の抑制が叫ばれており、その一環として、ごみ焼却エネルギーの発電等への有効活用が進められている。更に、最近ではダイオキシン等によるごみ処理施設周辺的环境汚染対策も最重要課題となっており、ダイオキシン類の生成抑制や捕集技術、焼却灰の溶融処理によるダイオキシン類の分解や重金属の不溶出化、ガス化溶融炉による自己完結型のごみ処理技術の開発等が進められている。

このような動きは、いずれもごみ処理施設の稼働条件をより過酷にする方向にあり、耐火構造材料としての耐火物の耐用性が、今後ますます切実な課題となってくると推察される。自治体等により操業されているごみ処理施設用の耐火物に関連するニーズとして、以下の3点が強調されている。

- ①ごみ処理施設(特に溶融炉関連)用耐火物の耐用性の向上
- ②耐火物コストの低減、及びごみ処理施設のランニングコストの低減
- ③耐火物の突発的な異常損耗の撲滅(計画外の施設休転の撲滅)

因みに、ごみ処理費用は全国で 22,167 億円(1995)に達しており<sup>1)</sup>、約 44,000 円/トンとなっている。また灰溶融コストも約 50,000 円/トンとなっており、ユーザーの希望コスト約 20,000 円/トンとの間には大きな隔たりがある<sup>2)</sup>。

そこで、本研究ではごみ処理施設内環境でのセラミックスの腐食について研究し、耐用性向上が期待できるセラミックス材質の探索について検討した。

## 2. ごみ処理施設内の腐食環境

ごみ焼却炉の燃焼温度はプラスチック系ごみの混入等により高発熱量化が進み、火炎温度は 1,000 を越える状態になっている。また、雰囲気中には比較的低融点の塩化物、硫酸塩等を含んだ腐食性ダストが 2,000 ~ 4,500mg/Nm<sup>3</sup> も存在している<sup>1,1)</sup>。灰溶融炉やガス化溶融炉では、焼却灰等を溶融するために最高温度は 1,400 ~ 1,600 にも達し、炉材の使用環境としては非常に過酷な条件となっている。

表 1 は焼却炉等の雰囲気ガスの分析例であり<sup>3,4)</sup>、腐食性の SO<sub>x</sub>, HCl ガスが比較的多く含まれている。また、処理方式によって、雰囲気は酸化性から還元性まで幅広く変化していることが伺える。表 2 は焼却灰、ダスト、溶融スラグの分析例である<sup>3,5,6,7)</sup>。焼却灰とダストでは塩化物や硫酸塩が多いが、溶融スラグでは塩化物や硫酸塩は分解或いは蒸発してしまうのかそれほど高くない。また、酸

化物の融点を下げる作用の大きいアルカリ金属元素 Na, K がかなり多く含まれている。耐火物等の耐用性に重要な影響を及ぼすと言われている CaO/SiO<sub>2</sub> も 0.5 ~ 1.8 と大きくばらついている。更に、焼却灰等の組成は地域や季節によって変動することが指摘されており、基準の設定が非常に難しい腐食環境である。

そこで、本研究では、雰囲気ガス組成としては表 1 の焼却炉を模擬した環境(表 1 参照)と大気の 2 種類を選定し、灰には T 市焼却炉

表 2 焼却灰・ダスト・溶融スラグの分析例 (wt%)

成分	焼却灰		ダスト		溶融スラグ		実験試料 集塵灰
	A <sup>II</sup>	B <sup>II</sup>	C <sup>II</sup>	D <sup>II</sup>	E <sup>II</sup>		
SiO <sub>2</sub>	21.4	14.9	10.8	30.2	41.0	27.6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.9	11.1	7.2	21.5	12.6	14.5	
TiO <sub>2</sub>	—	1.2	—	—	1.0	1.5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	1.4	2.4	8.8	16.7	1.4	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.6	—	—	0.1	0.1	
Na <sub>2</sub> O	4.6	6.0	8.6	2.2	3.2	6.6	
K <sub>2</sub> O	2.9	4.6	9.3	0.6	1.3	7.8	
CaO	29.9	16.7	19.8	28.9	20.5	18.8	
MgO	3.4	2.7	2.6	3.2	2.9	4.3	
PbO	0.1	0.1	0.8	0.02	0.01	0.3	
ZnO	0.6	1.4	2.4	0.4	0.1	1.0	
CuO	0.5	0.1	—	0.6	0.3	0.01	
SO <sub>2</sub>	1.8	35.6	33.5	0.03	0.3	3.5	
CO <sub>2</sub>	—	0.4	—	—	—	T.C=2.0	
Cl <sub>2</sub>	7.4	2.9	2.1	0.5	0.01	11.8	
H <sub>2</sub> O	—	0.1	0.4	—	—	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3	—	—	3.1	0.9	—	

(備考) いずれも酸化物組成に換算した数値  
※合成灰(NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1/1、融点=626℃)でも試験

から採取した集塵灰(表 2 参照、融点: 1,183 )と合成灰(NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1/1、融点=626 )の 2 種類を用いて実験をした。

### 3. 腐食試験方法

腐食試験に使用した試験材を表 3 に示す。試験片形状はファインセラミックス系は 3 × 4 × 40mm(JIS-R1601 曲げ試験片形状)、耐火物系は 10 × 10 × 40mm である。

ごみ処理施設へのファインセラミックス(表

3 の SiCA ~ SiAlON)の適用は、価格的には考えにくいことであるが、比較的純物質で製造されているので、腐食機構の解析等のために試験材として選定した。耐火物系試料には、現在焼却炉に適用されている SiC 系(SiCR)、鉄鋼精錬炉等に適用され比較的耐酸化性や対スラグ濡れ性に優れていると言われる黒鉛系耐火物(MgOC, AlOC)、耐酸化性や耐スラグ反応性が期待できる非酸化物系の SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系耐火物(SCN, CSN)や酸化物系の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系耐火物(AlCrO)等を選定した。

実験は表 4 に示す 3 種類の加熱装置を用い、塗布法、埋没法、浸漬法で実施した。実験温度は 600 ~ 1,500 、時間は塗布法、埋没法では最長 72h、浸漬法では最長 5h とした。

塗布法では、エチルアルコールでスラリー化した灰を試験片表面に 50mg/cm<sup>2</sup> 塗布し、乾燥後、MoSi<sub>2</sub> 棒の上に並べて腐食試験を行った。埋没法と浸漬法(灰の融点以上での実験を浸漬法と称する)では、アルミナルツボに灰を充填し、その中に試験片の上端部が一部見える程度に埋め込んだ。

腐食量は以下の方法で評価した。即ち、腐食が少ない場合には、腐食量は試験片中央部分破断面の、表面近傍のガラス相や変質相の厚さを SEM 写真から測定して評価した。

一方、腐食が大きい場合には、腐食試験前後の試験片断面寸法を測定し、その幾何学的平均の差で評価した。

### 4. 腐食試験結果

ファインセラミックス、耐火物の腐食に大きな影響を及ぼした要因は試験温度、時間、灰の種類であった。特に、実炉灰の融点以上の試験温度では、温度の上昇につれて腐食が急増する傾向にあった。雰囲気ガス組成の影

表3 使用したセラミックス、耐火物の一覧表

符 号	材 質	分 類	嵩比重	気孔率	備 考
S i C A	炭化珪素	市販品	3.16	1.6%	焼結助剤：Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S i C B	炭化珪素	市販品	3.14	2.2	焼結助剤：B <sub>4</sub> C
S i N	窒化珪素	市販品	3.39	0.3	焼結助剤：Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系
A l O	アルミナ	市販品	3.88	2.7	純度96%
M U L	ムライト	市販品	3.14	0.9	
S i A l O N	サイアロン	市販品	3.31	—	
S i C R	炭化珪素質	市販品	2.67	16.8	ごみ焼却炉用耐火物
M g O C	MgO-C質	市販品	2.84	13.0	製鋼用耐火物
A l O C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C質	市販品	2.58	26.0	製鋼用耐火物
S C N	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 質	試作品	2.55	20.6	通常焼結耐火物
C S N	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 質	試作品	2.67	16.9	反応焼結耐火物
A l C r O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 質	試作品	3.09	24.6	11wt%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 耐火物

[備考] 嵩比重：試験片 (n=30) の重量、寸法からの計算値

気孔率：嵩比重と理論密度からの計算値

表4 使用した実験装置

区 分	炉 芯 管	最高温度	使用可能ガス
ガス腐食試験機	φ98×1000L石英ガラス	1,000℃	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCl, SO <sub>2</sub>
大気腐食試験機	φ90×1300Lアルミナ	1,600℃	空気, Ar, N <sub>2</sub>
横型電気炉	(アルミナ容器使用)	1,600℃	(大気中)

響は明確には認められなかった。これは、試験温度が 1,000℃以下に限定されたこと、試験時間が比較的短かったこと等のためと思われる。

図1は、1,000℃以上における実炉灰-塗布法での試験片の寸法減少量である。また、図2は 1,200℃以上での実炉灰-浸漬法における寸法減少量である。実炉灰が溶融する 1,200℃以上、とりわけ 1,500℃で腐食量が著しく大きくなっていることが判る。なお、1,500℃-5hの浸漬試験では、ファインセラミックス系試料はいずれも全て溶解してしまった。

しかし、耐火物系試料はいずれも残存しており、しかも MgOC、AlCrO のように試料が膨潤しており、溶損が全く認められなかった材質もあった。

なお、塗布法と浸漬法の間では、材質間の腐食順位に矛盾は認められなかった。しかし、後述のように、両法では溶融スラグに対する腐食機構は異なっていると考えられる。これは、塗布法では溶融スラグが表面張力等により試料表面に薄膜状で微量残留しているに過ぎない状態で腐食試験を行っているのに対して、浸漬法では比較的大量の溶融スラグと試験片とが接触した状態で試験を実施しているためと推察される。

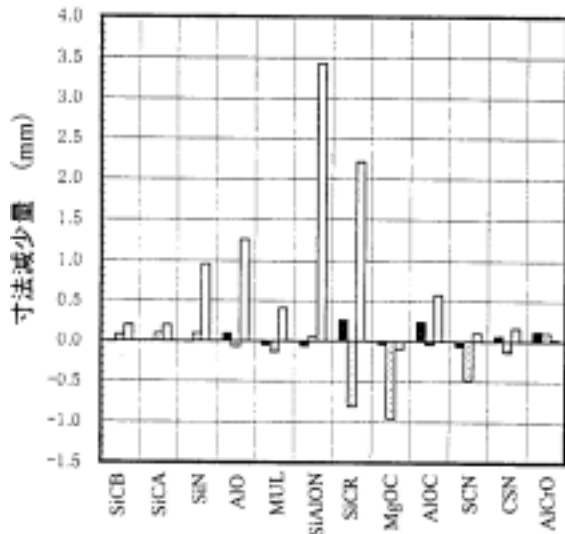


図1 実炉灰—塗布法（大気中）での腐食量

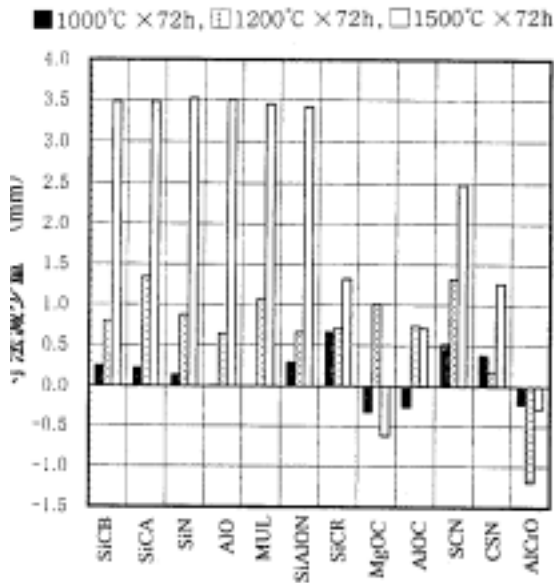


図2 実炉灰—浸漬法（大気中）での腐食量

■1200°C × 5h, □1500°C × 1h, □1500°C × 5h

### 5. 腐食速度と腐食機構

図3は合成灰—塗布法における 1,000℃、大気中での反応層厚さと反応時間との関係である。SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の反応層は放物線則に従って厚くなっている。ムライトでは、合成灰とムライト中のSiO<sub>2</sub>との反応によって生成したと推察される鱗片状結晶の生成が認められ、や

り放物線則に従って厚くなっていた。

図4は塗布法における SiC の放物線則反応

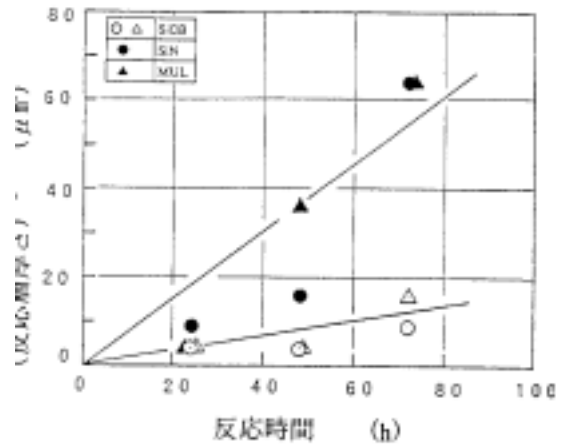


図3 反応層厚さと時間との関係

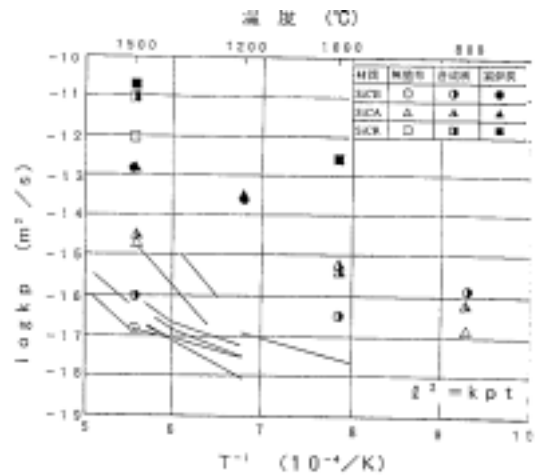


図4 塗布法における SiC の反応速度定数(放物線則)と温度との関係

SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>いずれの場合でも、合成灰、実炉灰を塗布しない試料の反応速度定数が最も小さく、また既往の酸化反応速度定数に近い結果となっている。合成灰を塗布すると、反応速度定数は約1桁大きくなり、実炉灰を塗布すると更に1桁大きくなる傾向が認められる。これは、塗布した灰の組成により、酸化反応速度が加速されていることを示している。



化消失に伴う試料の異常膨張と割れが観察され、更に脱炭後の著しい強度低下が認められた。従って、黒鉛系耐火物では、黒鉛の耐酸化性を更に向上させるか、或いは黒鉛の酸化が進行しにくい環境への限定使用、例えば、還元性雰囲気下や大気との接触のない溶融スラグ下等への適用に限定される必要がある。

AlCrO系は、図2に示すように、本研究で使用した材質の中では最も耐食性に優れていた。これは使用した実炉灰が低塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>=0.68)であったことも一因と推察されるが、鉄鋼精錬炉、セメント工業のロータリーキルン、ガラス工業の溶解炉等へのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物の適用例を考慮すると、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶融スラグへの難溶解性が最も大きな理由と考えられる。しかし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はアルカリ元素やアルカリ土類元素との共存で、高温下ではCrO<sub>3</sub>を生成することが知られており、炉用耐火物廃却時に2次公害を発生する懸念があるので、この点の改善が必要である。

## 6.まとめ

高温におけるファインセラミックス、耐火物の腐食試験から、腐食形態が焼却灰等の融点及びそれとの接触状態等により異なることを明らかにした。

灰溶融炉、ガス化溶融炉用炉材のように、溶融スラグと接触する耐火物には、スラグに濡れにくい材質、難溶解性の材質を選定する必要がある。このような候補材としては、前記Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、黒鉛系の他にMgO、ZrO<sub>2</sub>系等が考えられる。これらの材質をベースとした高耐用性の材料開発が、今後のごみ処理施設の発展・普及には不可欠な要素であると思われる。

## [参考文献]

- 1) 厚生省水道環境部環境整備課：「一般廃棄物の排出及び処理状況等について」(1998)
- 2) 石川禎昭：資源環境対策、34、(1998) 764
- 3) 湯川憲一：「ごみ発電の技術開発動向と実用化」(NTS)、(1995) p153
- 4) 松平恒夫：化学工学、61、(1997) 517
- 5) 吉葉正行：学振耐熱金属材料第123委員会研究報告、36、(1995) 37
- 6) 中村正紀：第7回超高温材料国際シンポジウム in 「たじみ」、(1997) p73
- 7) 金藤紘一郎：電気製鋼、68、(1997) 269
- 8) R. E. Tressler: "Corrosion of Advanced Ceramics" (Kluwer Academic)、(1994) p3
- 9) 南里、白井、竹内、石田、渡部、若松：日本セラミックス協会学術論文誌、104、(1996) 738
- 10) 佐藤次郎、菅野佳実、遠藤忠、島田昌彦：窯業協会誌、94、(1986) 123
- 1) 川原雄三：日本金属学会セミナーテキスト「高温材料の開発と応用」(1996) p123