

機関番号：15301  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2010  
 課題番号：19310052  
 研究課題名（和文）高温燃焼型都市ごみ焼却炉用クロムフリー耐火レンガの開発  
 研究課題名（英文） Development of Chromium-Free Refractories for High Temperature Incineration Furnace of Municipal Wastes

## 研究代表者

難波 徳郎 (NANBA TOKURO)

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：80218073

研究成果の概要（和文）：本研究では、耐火レンガの耐スラグ侵食性の支配因子として、スラグとレンガの反応性に着目した。反応性の予測にはX線光電子分光（XPS）測定より求めたO1s束縛エネルギー差が有効であることを明らかにした。XPS測定によりO1s束縛エネルギー差が大きく反応性がある程度高い材料を探索した上で、スラグとの反応によって粘度を高める作用を有する材料を選択しレンガの材料に添加すればよいことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we have focused on the reactivity between refractories and slags as a dominant factor for the slag corrosion resistance of refractories. It was revealed that the difference in O1s binding energy measured with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was effective to estimate the reactivity. In the choice of material added to the refractory, candidate materials are explored based on the O1s binding energy, and the number of the candidates should be reduced based on the viscosity change after the reaction with slags.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術

## 1. 研究開始当初の背景

都市ごみを 1000℃以下の低温で焼却するとガスや飛灰にダイオキシン類が多く含まれることが分かって大きな社会問題となったのは 1990 年代のことであり記憶にもまだ新しい。その対策として従来のストーカ方式の炉ではフィルターや触媒による排出防止策が採られたが、ダイオキシン問題の抜本的解決策とは言えないものであった。平成 12 年のいわゆるダイオキシン特措法の施行以来、1300℃以上の高温で都市ごみを燃焼熔融させ、灰ではなく塊状のスラグとして取り出す方式の高温熔融炉を備えた焼却施設が全国に続々と造られてきた。高温熔融処理はごみの減容化に貢献し、熔融スラグはセメントやアスファルトの骨材などに再利用されている。

しかし、高温の熔融スラグは塩基性が高いのに対して、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) や炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) といった従来炉用耐火材料は相対的に塩基性が低いため熔融スラグと反応し、結果的に炉材耐火物は激しく侵食される。このため、都市ごみ焼却用の高温熔融炉には従来炉用耐火材料は使用することができない。これに対して、塩基性の高いクロミア ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を添加したアルミナクロミア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 系耐火物は耐食性に優れるため、現在はほとんどの高温熔融炉で使用されている。しかし、熔融スラグに含まれるようなアルカリ存在下では有害な六価クロム化合物を生成し易いという問題がある。また、耐食性に優れるとはいえ、必ずしも耐久性が十分とは言えず、現状では 1 年ごとに部分補修を行い 3～5 年で全ての炉材の交換が行われている。このように、頻繁な補修作業が必要なため、焼却施設のオペレーションコストの半分

は炉の改修に注がれているのが現状である。平成 12 年のダイオキシン特措法の施行以降に施設された高温熔融炉は全修の時期を迎えており、今後は年間約 1 万トンを超えるレンガが廃棄されることになる。この廃棄レンガにも六価クロムが含有されている可能性があるため、再利用するにしても無害化処理を施す必要がある。このような背景により、さらに高い耐食性のクロムフリー耐火材料の開発が急務となっている。クロムを含有しない耐火材料で修理頻度が現状の 1/3 程度の長寿命化が達成できたならば、高温焼却処理の普及がより一層進み、最終処分場の確保が困難な我が国には朗報となるであろう。

## 2. 研究の目的

耐火物と熔融物の反応は一種の酸塩基反応であり、両者の酸性度あるいは塩基性度のバランスが反応性を支配している。例えば、塩基性度の高いスラグを酸性度の高い耐火物中で熔融した場合、両者は激しく反応し、耐火物は著しく腐食される。従来、スラグの塩基性度の指標には  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  の組成比、 $\text{C/S}$  が用いられてきた。 $\text{C/S}$  によりスラグの塩基性度は表現できるが、反応の相手側である耐火物の酸性度あるいは塩基性度は表現できない。確かに  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  はスラグの主な構成成分ではあるが、スラグの主成分には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も含まれ、これ以外の成分も無視できない。スラグの塩基性度を  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  の量だけで表現するのは確かに簡便ではあるが、スラグ全体の塩基性度を正確に表現できないばかりか、耐火物の塩基性度が表現できないため、スラグと耐火物の塩基性度のバランスを知ることができない。物質を構成する全ての成分を

反映させた塩基性度の指標があれば、それを利用することによって、スラグと耐火物の反応性を予測することが可能になり、新規耐火物の設計指針としての応用が期待される。そこで本研究では、種々の酸化物について X 線光電子分光法 (XPS) により酸素 1s 電子の束縛エネルギーを測定し、これが塩基性度の指標として利用可能かどうかを調べるとともに、塩基性度とスラグとの反応性を評価する。

### 3. 研究の方法

単純酸化物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を選択し、それぞれペレット状に成形し焼結させた。複合酸化物としては、既に侵食試験が行われている耐火物の中から  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  系とさらに  $\text{ZrO}_2$  を添加した試料を固相法にて作製した。得られた焼結体を XPS により内殻電子の束縛エネルギーを測定した。模擬スラグは試薬を出発原料として作製した。スラグ侵食試験は回転法ならびにボタン法により評価した。試験後、サンプルを切断し、断面の顕微鏡観察によりスラグ浸潤深さを測定した。

### 4. 研究成果

図1に、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスといくつかの単純酸化物について、O1s束縛エネルギーと光学的塩基度 $\Lambda$ の関係を示した。図中のセラミックス材料のほとんどは、 $\text{SiO}_2$ 系ガラスなど典型ガラスについて得られた近似直線の周辺に位置していることが分かる。図中の材料では、 $\text{SiO}_2$ が最も塩基性が低く（酸性が高く）、 $\text{MgO}$ が最も塩基性が高いと言える。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ については $\text{SiO}_2$ 系ガラスの近似直線とはやや離れた位置に現れており、 $\text{TeO}_2$ 系ガラスの結果に近いことが分かる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{ZnO}$ は図中の試料の中では $\text{SiO}_2$ に続いて $\Lambda$ の値が小さく、 $\Lambda$ にもと

づく塩基度は $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも低いと言える。一方、O1s束縛エネルギーでは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{ZnO}$ の方が $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも低いため、O1s束縛エネルギーにもとづく塩基度は逆に $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも高いと言える。一般に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ はともに中性耐火物に分類されているが、光学的塩基度とO1s束縛エネルギーのいずれの観点からも $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を中性と見なすことには無理があるように思える。

$\text{ZrO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  と同様に酸性耐火物に分類されている。しかし図 1 で、酸性の  $\text{SiO}_2$ , 中性の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性の  $\text{MgO}$  を結ぶ直線上での  $\text{ZrO}_2$  の位置から判断する限り、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも高い塩基度を有しているように見える。O1s 束縛エネルギーに着目すると、 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  は同程度の値を示しており、いずれも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも低い値である。O1s 束縛エネルギーからは、これらの酸化物は  $\text{MgO}$  と同様に高い塩基度を有すると言える。以上のように、光学的塩基度、O1s 束縛エネルギーのいずれについても耐火物の酸塩基性の分類とは異なる結果を与える場合があり、塩基度の指標として妥当性については別の観点からの検討が必要であると考えられる。

図2に種々のセラミックス材料の耐スラグ侵食性について調べた結果を示した。耐スラグ侵食性については、反応性の他にも、耐火物の充填性、耐火物と融液とのぬれ性、融液の粘性などの影響も受ける。反応性以外の要因を抑えるために、放電プラズマ焼結 (SPS) 法により気孔をなるべく排除した試料 (相対密度 97%以上) を作製した。耐スラグ侵食性は、ボタン法による簡易試験により評価した。試薬から調製した模擬スラグ (図 1 中のスラグ) を焼結体の上に乗せ、大気中 1500°C で 24 h 保持した後、室温まで冷却した。

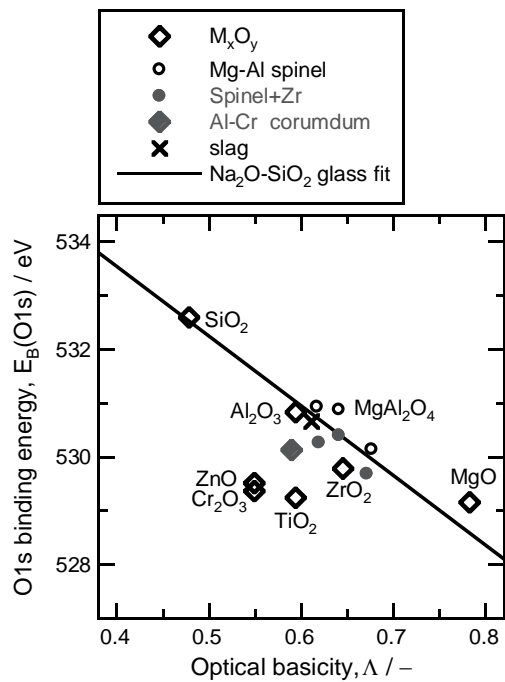


図1 XPS測定より求めたO1s束縛エネルギーと光学的塩基度の関係

$M_xO_y$ : 単純酸化物 (MgO,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , ZnO,  $ZrO_2$ ), Mg-Al spinel:  $xMgO \cdot (100-x)Al_2O_3$  ( $x = 30, 50, 70$  mol%), Spinel+Zr: 10 vol%  $ZrO_2$ 添加Mg-Al spinels, Al-Cr corundum:  $10Cr_2O_3 \cdot 90Al_2O_3$  (mol%), slag:  $43SiO_2 \cdot 21CaO \cdot 17Al_2O_3 \cdot 8Fe_2O_3 \cdot 4MgO \cdot 5Na_2O \cdot 2K_2O$  (mass%)

光学顕微鏡観察により求めたスラグの浸潤深さを図2の縦軸に示した。また、横軸にはスラグとセラミックスの光学的塩基度の差の絶対値 $|\Delta\Delta|$ とO1s束縛エネルギーの差の絶対値 $|\Delta E_B|$  (以降単に差と呼ぶ)を示した。図2(a)と(b)を比較すると、 $Al_2O_3$ では光学的塩基度差 $|\Delta\Delta|$ とO1s束縛エネルギー差 $|\Delta E_B|$ が共に小さく、スラグ浸潤はほとんど認められないのに対して、 $|\Delta\Delta|$ と $|\Delta E_B|$ が共に大きなMgOでは深部までスラグが浸潤していることが分かる。少なくとも $Al_2O_3$ とMgOの結果からは、塩基度差が大きな材料ほどスラグの浸潤を受けやすいと言える。

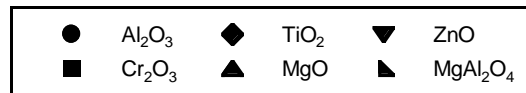
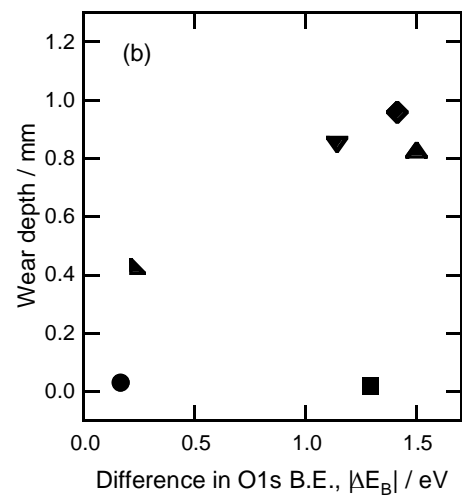
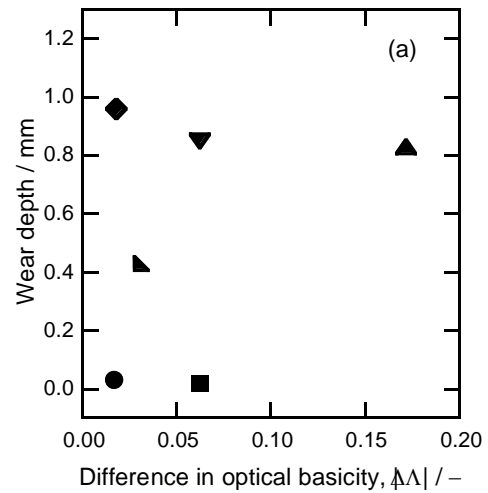


図2 塩基度差とスラグ浸潤深さの関係  
(a) 光学的塩基度, (b) O1s束縛エネルギー

一方、 $TiO_2$ とZnOについては、 $|\Delta\Delta|$ と $|\Delta E_B|$ で顕著な差が認められる。両者は共に $|\Delta\Delta|$ は小さいが、 $|\Delta E_B|$ は逆に大きな値になっている。スラグの浸潤深さについてはいずれも大きな値を示しており、両者とスラグの反応性は高いことが示唆される。スラグの浸潤深さと塩基度差の間に正の相関が成り立つのであれば、塩基度の指標としては光学的塩基度よりO1s束縛エネルギーの方が有効であると言える。

図3にスラグ侵食試験の結果から求めた損耗量と相対密度の関係を示す。ここで、損耗量には変質層の厚さ、つまりスラグの浸潤深さも含まれた。図より、相対密度の増加に伴い、損耗量が減少していく傾向が見てとれる。ZrO<sub>2</sub>無添加のM30(30MgO・70Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とM50(50MgO・50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ZrO<sub>2</sub>を10 vol%添加したM30Zr10とM50Zr10について見てみると、相対密度が近い試料はほぼ同程度の損耗量を示していることが分かる。この結果からは、損耗量を決定しているのは焼結体の相対密度であり、焼結体の組成の影響はほとんどないように思われる。しかし、相対密度が最も高いM70とM70Zr10ではほぼ完全に変質しており、相対密度だけで損耗量が決まるわけではないことは明らかである。

これに対して、ZrO<sub>2</sub>を2 vol%添加したM50Zr2では、他の試料に比べ損耗量が小さいことが分かる。例えば、図3で相対密度が約60%のM50Zr10とM50Zr2を比較すると、M50Zr2の方が約0.5 mm損耗量が小さいことが分かる。ZrO<sub>2</sub>の溶出により、ZrO<sub>2</sub>粒子が占めていた空間が空隙となり、その空隙に熔融スラグが侵入すると考えられる。ZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%では、ZrO<sub>2</sub>粒子の占める空間のトータルの体積が小さいことに加え、ZrO<sub>2</sub>の溶出による熔融スラグの粘度増加により、焼結体へのスラグの浸潤が抑制されたと考えられる。

SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlNをM50に添加した試料についてもスラグ侵食試験を行った。SiC添加試料については耐スラグ侵食性の向上が認められたが、他の非酸化物については耐侵食性の低下が認められた。X線回折結果より、非酸化物由来の成分

が優先的にスラグと反応していることが示唆されたが、SiCとそれ以外の非酸化物の反応性の差異については原因は不明である。

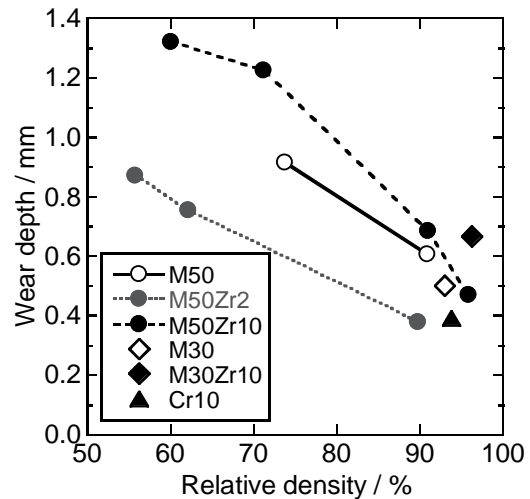


図3 スラグ浸潤深さと焼結体(1600°C焼成)の相対密度の関係

一連の研究により、耐火物の耐スラグ侵食性を向上させるためには、スラグとの反応性が比較的高く、反応によりスラグの粘度を高める作用のある成分の添加が有効であることが明らかとなった。反応性の指標として、XPS測定よりもとめたO1s束縛エネルギーが有効であることが合わせて明らかとなった。材料選択の指針として有効な知見を得ることができたと考える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① 藤田基成, 北 基, 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 三浦嘉也, 山口明良, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネルの耐スラグ侵食性に及ぼすZrO<sub>2</sub>添加効果, 耐火物, 査読有, 2011, 印刷中

② K. Morita, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba., Effect of Addition of Non-Oxides on The Slag Corrosion Resistance of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Refractories, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Proceedings in 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka), 査読有,

2011, 印刷中

〔学会発表〕(計13件)

- ① 森田圭輔, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の耐スラグ侵食性に及ぼす非酸化物添加効果, 日本セラミックス協会セラミックス基礎科学討論会, 2011年1月11日, 岡山
- ② 難波徳郎, セラミックス材料の塩基度と反応性, 耐火物技術協会精錬・鑄造用耐火物専門委員会, 2010年11月25日, 岡山
- ③ K. Morita, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Effect of Addition of Non-oxides on the Slag Corrosion Resistance of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Refractories, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010年11月15日, Osaka
- ④ 森田圭輔, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の耐スラグ侵食性に及ぼす非酸化物添加効果, 耐火物技術協会年次学術講演会, 2010年4月22日, 北九州
- ⑤ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物と熔融スラグの反応性に及ぼす塩基度の影響, 日本セラミックス協会年会, 2010年3月22日, 小金井
- ⑥ 森田圭輔, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の耐スラグ侵食性に及ぼす非酸化物の添加効果, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2009年9月17日, 愛媛
- ⑦ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物と熔融スラグの反応性に及ぼす塩基度の影響, 日本セラミックス協会年会, 2009年3月16日, 野田
- ⑧ 森田圭輔, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, Crフリーレンガの開発(耐スラグ浸食性に対する非酸化物添加効果), 日本セラミックス協会ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2008年11月29日, 広島
- ⑨ K. Igabo, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Effect of basicity on the reactivity of refractories,

6th International Conference on Inorganic Materials, 2008年9月28日, Dresden, Germany

- ⑩ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の反応性に及ぼす塩基度の影響, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2008年9月18日, 小倉
- ⑪ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎ほか, 一般廃棄物高温焼却炉用クロムフリー耐火物の開発, 耐火物技術協会年次学術講演会, 2008年4月22日, 姫路
- ⑫ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の反応性に及ぼす塩基度の影響, 日本セラミックス協会年会, 2008年3月22日, 長岡
- ⑬ 伊賀棒公一, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 耐火物の反応性に及ぼす塩基度の影響, 日本セラミックス協会ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2007年12月8日, 岡山

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

難波 徳郎 (NANBA TOKURO)  
岡山大学・大学院環境学研究科・教授  
研究者番号: 80218073

### (2)研究分担者

紅野 安彦 (BENINO YASUHIKO)  
岡山大学・大学院環境学研究科・准教授  
研究者番号: 90283035  
崎田 真一 (SAKIDA SHINICHI)  
岡山大学・環境管理センター・助教  
研究者番号: 50379814

### (3)連携研究者

(該当なし)