

ガス化溶融炉用不定形耐火物

Unshaped Refractories for Gasification Melting Furnaces

山 地 浩 之^{*1}

Hiroyuki YAMAJI

松 原 健 一^{*2}

Kenichi MATSUBARA

Abstract

With the increasing interest in the environmental problem, gasification melting furnaces have been developed and utilized with general disposal and incinerating melting technology. Depending on furnace operating conditions many sorts of refractories are applied. Stable durability of refractories has been the most important factor. At our company, we have been continuously responding to various important topics, concerning both refractory materials and engineering for various ash melting furnaces. This report introduces typical unshaped refractories for various gasification melting furnaces.

1. はじめに

廃棄物の溶融処理には、①焼却炉で発生した焼却灰や飛灰を溶融してスラグ化する灰溶融炉、②焼却灰を出さずに都市ゴミを直接溶融してスラグ化するガス化溶融炉、の2種があり、これまでに様々なタイプの灰溶融炉やガス化溶融炉が開発され、実用化されている。

各炉の運転条件により様々な耐火物が使用されており、耐火物の安定した耐用性が長期運転のための最重要課題となっている。各種溶融炉に使用される耐火物は炉内雰囲気によって異なり、炉内が酸化雰囲気の場合は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質耐火物が使用されており、還元雰囲気の溶融炉ではC-SiC質耐火物が使用されている。

当社は、各種溶融炉の開発段階から耐火物の開発に取り組んでおり、操業条件を踏まえて、実炉とラボ試験との比較検討、使用後耐火物の解析を実施することで、損傷機構の解明に努め、ユーザーの使用環境に適した耐火物の提案を行ってきた。本報では、各種ガス化溶融炉における代表的な不定形耐火物について紹介する。

2. 各種ガス化溶融炉用キャストブル

2.1 SiC質キャストブル

直接溶融炉の炉内は還元雰囲気である。そのため、耐

1. Introduction

There are two methods for melting general waste, (1) ash melting furnaces, which melt burned ash and fly ash from incinerators into slag. and (2) gasification melting furnaces which directly melt municipal wastes into slag. Various types of ash melting furnaces and gasification melting furnaces have been developed and are in use.

Depending on furnace operating conditions many sorts of refractories are applied. Stable durability of refractories has been the most important factor. The refractories used for each melting furnace differ according to furnace atmosphere. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ refractories are used under an oxidizing atmosphere, and C-SiC refractories are used under a reducing atmosphere.

At our company, we have been tackling the development of refractories from the first stage of various ash melting furnaces. We made an effort to understand the damage mechanism by researching operating conditions, comparing and examining use in actual furnaces and laboratory tests of

*1 技術研究所 第2研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*2 エンジニアリング部 第2エンジニアリンググループ グループマネージャー Group Manager, Second Engineering Group, Engineering Dept.

Table 1 Typical properties of SiC castables

		Al ₂ O ₃ -SiC, SiC					
		CST-S59	CST-S56	CST-S512	CST-S513	CST-S517	HFC-S56
Chemical comp. (mass%)	Al ₂ O ₃ SiC	80 15	9 84	11 81	4 89	9 (SiC+C) 84	9 83
Linear change (%)	110°C-24h 1000°C-3h 1300°C-3h	-0.03 -0.12 (1400°C)+0.43	0.00 -0.19 (1400°C)-0.20	-0.03 -0.18 -0.15	-0.03 -0.18 (1500°C)-0.12	-0.03 -0.03 +0.15	-0.03 -0.25 +0.20
Modulus of rupture (MPa)	110°C-24h 1000°C-3h 1300°C-3h	9.1 19.7 (1400°C) 12.1	14.7 24.5 (1400°C) 29.4	11.5 18.0 30.5	11.0 20.0 (1500°C) 25.0	4.9 13.7 27.4	7.0 20.0 20.0
Quantity required	(t/m ³)	3.15	2.70	2.60	2.60	2.65	2.45
Water required (%)		4.2	5.5	7.0	7.0	6.0	7.5
Main Application		Plasma	Slag tap area	Surface smelting	Surface smelting	Plasma	

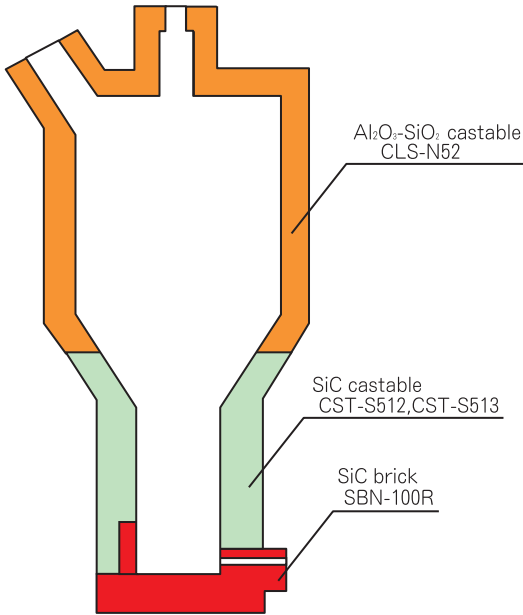


Fig. 1 Example of refractory lining of gasification direct melting furnace.

食性が必要な部位にはSiC質やC-SiC質の耐火物が一般的に適用されている。SiCやカーボンなど非酸化物系材料は、スラグと濡れ難いため、溶損速度を最小化するには非常に有効である。また、熱伝導率が高いため耐熱スポーリング性が良いという長所もあるので、それらが酸化損傷しない還元雰囲気では優先的に使用されている。ここで、Table 1 に代表的なSiC質キャストブルの品質表を示す。

Fig. 1 に直接溶融炉における代表的な耐火物ライニング例を示す。上部の温度は比較的低温であり、廃棄物による磨耗、工期の短縮を考慮し、高強度で緻密質なシャモット質湿式吹付材が使用される場合が多い。当社では、車両積載型装置の他に、小型の湿式吹付施工機械も開発しており、施工機器の設置スペースが狭い場合でも、柔

refractories. We recommend the refractories which are suited to the use environment in each furnace. This report introduces typical unshaped refractories for various gasification melting furnaces.

2. Castable Materials for Various Gasification Melting Furnaces

2. 1 SiC castables

Gasification direct melting furnaces operate in a reducing atmosphere. Therefore, in zones where corrosion resistance is necessary, SiC and C-SiC refractories are generally applied. Non oxide materials such as SiC and Carbon resist wetting by molten slag, so the erosion speed is minimized very effectively. In addition, because the coefficient of thermal conductivity is high, thermal spalling resistance is good. Under a reducing atmosphere, in which there is no oxidizing damage, it is the preferred material. Table 1 shows the typical properties of SiC castables.

Fig.1 shows a typical refractory lining of a gasification direct melting furnace. High strength dense chamotte wet gunning materials are often used for the upper part because temperatures are comparatively low so both wearing speed and shortening the term of construction are considered. Our company developed not only the vehicle-mounted system but also small-sized wet gunning equipment. So it is possible to correspond flexibly even when the space for a installation device is small. Because thermal decomposition of remains and ash starts near the reduction zone of the tuyere, SiC

軟に対応することが可能である。一方、羽口のある絞り部付近から、熱分解されて残った固形分、灰分等の溶融が始まるため、これより下の部位では耐食性、耐スラグ浸潤性が求められるため、SiC質耐火物が使用されている。側壁部にはSiC質キャストブルが使用されるが、出滓口、炉床には、より高強度、高耐食性が求められるため、SiC質煉瓦が使用されている。

2. 2 Al₂O₃-Cr₂O₃質キャストブル

熱分解ガス化溶融炉は炉内が酸化雰囲気、通常、発生するスラグの塩基度（C/S）は1.5よりも低いことから、Al₂O₃-Cr₂O₃質の耐火物が一般的に適用されている。酸化クロム含有耐火物を使用する理由としては、酸化クロムがスラグ中に溶出すると高粘度の境界層を形成し、溶出速度（拡散速度）を著しく低下させることにより、

refractories are used for places which require corrosion resistance and slag infiltration resistance. SiC castable is used for the wall lining, but SiC brick is used for the cinder notch and hearth bottom because more strength and corrosion resistance are required.

2. 2 Al₂O₃-Cr₂O₃ quality castable

Gasification melting furnaces operate in an oxidation atmosphere. Normally slag basicity (CaO/SiO₂ weight ratio) is below 1.5, therefore Al₂O₃-Cr₂O₃ refractories are generally used. The reason why chromium oxide containing refractories are used is that when chromium oxide liquates out into the slag a boundary layer of high viscosity is formed. This increases corrosion resistance by greatly decreasing liquation speed (spread speed) considerably. As shown in Fig. 2, increasing the chromium oxide content tend to increase corrosion resistance. Table 2 shows the typical properties of Al₂O₃-Cr₂O₃ castable.

Fig. 3 displays a typical refractory lining of a gasification melting furnace. Generally, materials containing 10~30% chromium oxide are mainly used for this kind of furnace. In some cases, use of refractories containing, up to 60~80%, chromium oxide, as shown in Table 3, substantially improves corrosion resistance. They are used to a great extent for higher corrosion resistance under tough conditions.

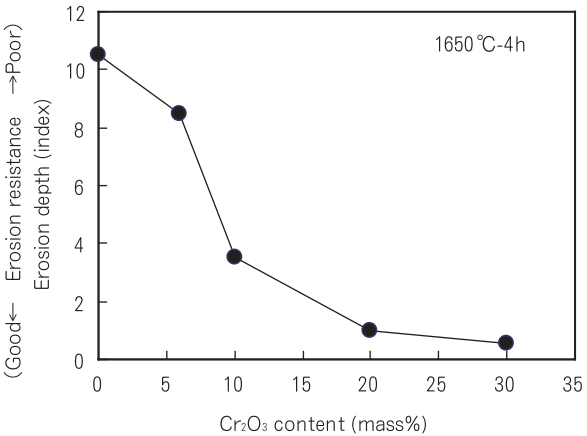


Fig. 2 Relation between Cr₂O₃ content and erosion depth of Al₂O₃-Cr₂O₃ castables in laboratory slag test.

Table 2 Typical properties of Al₂O₃-Cr₂O₃ castables

		Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃					
		High erosion resistance			Erosion resistance + thermal spalling resistance		
		CST-S59	CST-S56	CST-S512	CST-S513	CST-S517	HFC-S56
Chemical comp. (mass%)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ SiO ₂	88 10	77 20	67 30	82 10 7	72 20 7	62 30 7
Linear change (%)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	-0.01 -0.05 +0.11	-0.01 -0.05 +0.63	0.00 -0.02 +0.78	-0.01 -0.03 +0.12	-0.01 -0.03 +0.10	-0.01 -0.02 +0.10
Modulus of rupture (MPa)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	8.9 24.0 35.2	7.5 24.0 27.7	11.9 23.4 28.3	4.4 9.6 10.8	4.1 9.0 9.6	4.1 8.9 9.3
Quantity required (t/m ³)		3.30	3.40	3.50	3.05	3.05	3.10
Water required (%)		4.5	4.5	4.5	5.0	5.5	6.0
Main Application				Surface smelting Gasification melting	Surface smelting Gasification melting	Gasification melting	plasma Gasification melting

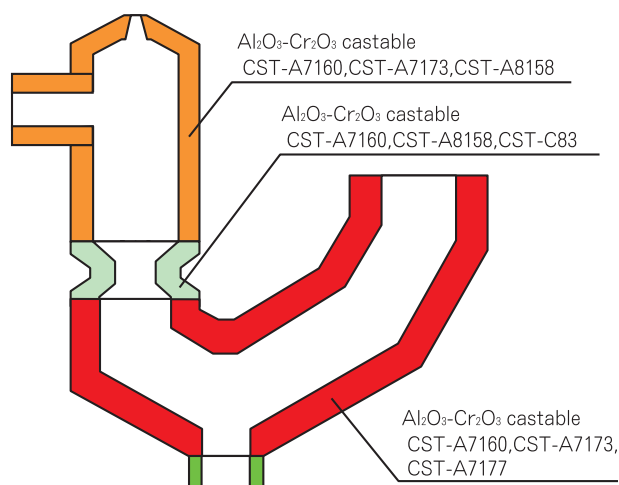


Fig. 3 Example of refractory lining of gasification melting furnace.

高耐食性を示すためであり¹⁾, Fig. 2 に示すように酸化クロムの含有量が多くなると耐食性は向上する。ここで, Table 2 に代表的なアルミナクロム質不定形耐火物の品質表を示す。

Fig. 3 に熱分解ガス化溶融炉における代表的な耐火物ライニング例を示す。熱分解ガス化溶融炉では, 一般的には酸化クロムの含有量が10~30%の材質が主に使用されているが, 使用条件が厳しく, より高耐食性が必要な部位では, Table 3 に示すような酸化クロムの含有量を60~80%まで高め, 耐食性を大幅に向上させた高クロム品が使用される場合もある。

一方で, 酸化クロムは耐食性を高める反面, 結合組織の発達が得られにくく, 気孔率が高い傾向にある。その結果, 溶損よりも炉内の温度変動の影響による熱スポーリング, あるいはスラグの浸潤の影響による構造スポーリングによる剥離が, 主な損傷要因になる場合が多い。当社では, シリカ成分を添加して耐剥離性を大幅に向上させた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質キャストブルも開発している。シリカ成分を添加することにより, スポーリング試験において良好な結果が得られており, 耐熱スポーリング性が要求される部位には好適と考える。またFig. 4 に酸素-プロパン加熱による回転ドラム侵食試験の結果を示す。試験条件としては, 実機スラグを使用し, 1600°C -10hで試験を行った。シリカ成分を添加しても, 耐食性を大幅に低下させることなく, 耐スラグ浸潤性が向上する結果も認められ, 耐構造スポーリング性も改善されると考えられる。実炉において, シリカ成分添加品を温度変動の大きな部位に適用したところ, 剥離損傷が激減することを確認し, 各所にて好評に使用されている。また当社では, Table 4 に示すように $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質湿式吹付材も開

Table 3 Typical properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ castables

		$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	
		Very high erosion resistance	
		CST-C83	CST-C84
Chemical comp. (mass%)	Al_2O_3 Cr_2O_3	17 80	36 61
Linear change (%)	110°C -24h 1000°C -3h 1500°C -3h	-0.01 -0.03 +0.07	-0.01 -0.02 +0.12
Modulus of rupture (MPa)	110°C -24h 1000°C -3h 1500°C -3h	5.9 25.9 33.3	5.6 20.1 30.9
Quantity required (t/m^3)		3.75	3.65
Water required (%)		5.5	5.5
Main Application		Gasification melting	

On the one hand, while chromium oxide increases corrosion resistance, the important bonding of the microstructure is difficult to obtain and porosity tends to increase. As a result, the main factors causing refractories to wear is peel-off by thermal spalling due to the influence of temperature fluctuation or by structural spalling due to slag infiltration. In our company, we developed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ castable with substantially improved peeling-off resistance by adding a silica component. Adding the silica component gave satisfactory results for the spalling test, we think that it is ideal for region's requiring thermal spalling resistance. Fig. 4 shows the results of a drum type rotary slag test by oxygen-propane gas heating. A laboratory test was performed heating at 1600°C for 10h using the slag from an actual operation. Adding the silica component increased the slag infiltration resistance without substantially decreasing corrosion resistance, so it is thought that structural spalling resistance is also improved. In the actual furnace, when materials with the silica component were applied to the region of large temperature fluctuation, we verified that peeling-off damage decreases sharply, at various furnaces, we also developed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ wet gunning materials as shown in Table 4. Adhesiveness during the gunning operation was very satisfactory, so it will also contribute to shortening construction work.

However $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ refractories have the

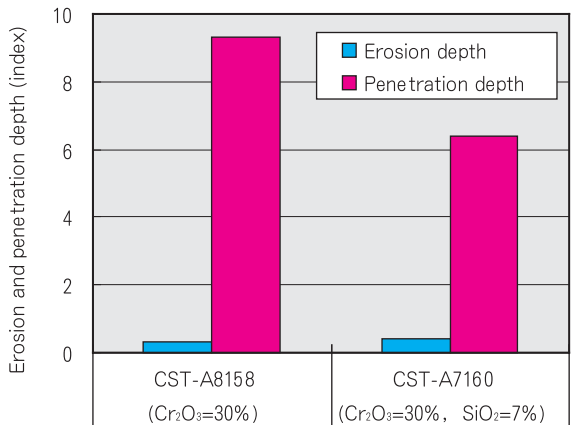


Fig. 4 Effect of SiO₂ addition on erosion and penetration depth of slag test of Al₂O₃-Cr₂O₃ castables in laboratory slag test (1600°C-10h) contained 30% Cr₂O₃.

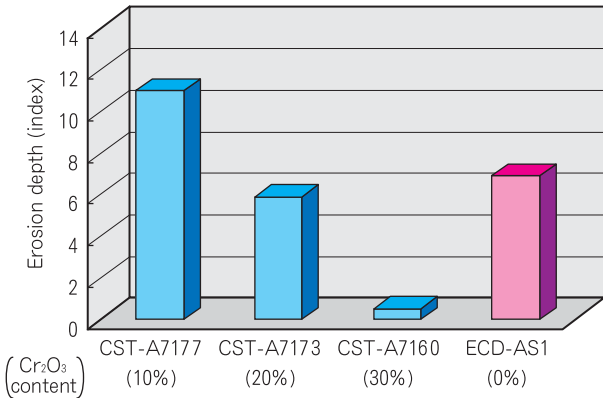


Fig. 5 Erosion depth of chrome-free and Al₂O₃-Cr₂O₃ castables in laboratory slag test (1600°C-10h).

発している。吹付け施工時の接着性も非常に良好であり、工期の短縮にも貢献することが可能である。

ところが、製品に含まれる酸化クロムのクロムイオンは3価のみで毒性はないが、使用条件により有毒な6価クロムに変質するため、Al₂O₃-Cr₂O₃質耐火物は廃材処理の点で問題を抱えている。近年、環境保全の観点から、クロムフリー化の要望も高まってきており、当社ではこのような要求に応えるために、特殊スピネル原料を活用した高耐食性クロムフリー不定形耐火物を開発している。Table 5 にクロムフリーキャストブルの品質表を示す。また、Fig. 5 に実機スラグを侵食材に使った酸素-プロパン加熱の回転ドラム侵食試験による耐食性比較の結果を示す。クロムフリーキャストブルは、酸化クロム20%品に匹敵するレベルの耐食性を有している²⁾。

Table 4 Typical properties of Al₂O₃-Cr₂O₃ clean-shot (CLS) material

		Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
		wet gunning installation
		CLS-A821
Chemical comp. (mass%)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ SiO ₂	76 10 11
Linear change (%)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	-0.03 -0.30 +0.15
Modulus of rupture (MPa)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	6.0 8.5 9.0
Quantity required (t/m ³)		2.95
Water required (%)		7.0
Coagulation agent		G-binder
Main Application		Gasification melting

Table 5 Typical properties of chrome-free castable

		Al ₂ O ₃ -MgO
		ECD-AS1
Chemical comp. (mass%)	Al ₂ O ₃ MgO	73 19
Linear change (%)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	-0.02 -0.06 +1.33
Modulus of rupture (MPa)	110°C-24h 1000°C-3h 1500°C-3h	5.7 12.2 24.5
Quantity required (t/m ³)		3.10
Water required (%)		5.0

problem of disposing waste materials. The chrome ion exists as a trivalent state in the product and is without any toxicity, but due to furnace conditions it deteriorate to a poisonous hexavalent chromium.

Recently, from the viewpoint of environmental preservation, the demand for chrome free conversion has also increased. In order to satisfy this kind of request, chrome free castable, with high corrosion resistance, which utilizes special spinel raw materials was developed at our company. Table 5 shows typical properties of chrome free castable, and Fig. 5 shows a corrosion resistance comparison of chrome free castable by laboratory rotary corrosion slag test. Chrome free castable had corrosion resistance which is equal to the 20% chromium oxide material.²⁾

3. おわりに

地球環境問題への関心の高まりに伴い、廃棄物の焼却から溶融までの一環処理技術としてガス化溶融システムが開発・実用化されてきた。今後、処理技術の向上には、耐火物技術の影響も大きく、耐火物に対する要求は拡大していくと思われる。耐火物の選定に当っては、各炉の操業雰囲気とスラグ組成、操業温度などの条件を十分に吟味し、最適な材質を選定する必要がある。

特に、熱分解ガス化溶融炉用耐火物については、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質キャストブルの更なる高耐用化を望むニーズがある一方で、6価クロムへの変質による環境問題からクロムフリー化のニーズもあり、更なる高耐食性クロムフリー品の開発を今後の技術課題の一つと考えている。

本報ではガス化溶融炉についてのライニング構造、耐火物を紹介したが、当社では各種灰溶融炉も含め、耐火物材質とエンジニアリングの両面から、様々な重要課題に応えるべく、日々取り組んでいる。

3. Conclusion

With the increasing interest in the environmental problem, gasification melting furnaces have been developed and utilized with general disposal and incinerating melting technology. Refractory technology will greatly influence improvement in processing technology. When selecting a refractory, optimum material choice is required by the investigation of operating condition such as atmosphere, slag constitution, and temperature of each furnace.

Especially, there is a need to increase the durability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ castable for the gasification melting furnaces. On the other hand, there is also a need for chrome free refractories from an environmental point of view due to the deterioration to hexavalent chromium. So one of the future technical topics will be to develop chrome free materials with better corrosion resistance.

In this report, we introduced the lining structure and refractories for the gasification melting furnaces. We have been continuously responding to various important topics, concerning both refractory materials and engineering for various ash melting furnaces.

References

- 1) Akira Yamaguchi ; Taikabutsu, **57** [6], 316 (2005)
- 2) Masamichi Takai, Hisaharu Sasaki, Kazuhiro Inoue, Eishi Iida ; Taikabutsu, **56** [12], 606 (2004)