

## Recent Activities in Research of Refractories and Slag



熊谷 正人  
Masato Kumagai  
技術研究所 耐火物・  
スラグ研究部門長・工  
博

### 要旨

耐火物、スラグ分野での過去 10 年間の技術動向、および川崎製鉄の耐火物・スラグ研究部門の活動概要を述べた。耐火物分野では、溶射補修技術開発とコークス炉への適用、不定形化の拡大、築炉構造設計・スラグ設計による炉寿命延長などで成果をあげている。スラグ分野では、スラグの製鉄所内リサイクル化、ステンレススラグの処理技術、高炉スラグの用途開発など、資源再利用および産業廃棄物削減を通じて環境対応型製鉄所への取り組みに貢献している。

### Synopsis:

Technology trend in the last decade in refractory and slag fields as well as research activities at the Refractories & Slag Laboratory of Kawasaki Steel are described. Main activities in the refractory field have been focused on the development of refractory materials, construction and repair technologies, and technologies for wear reduction of refractories. In the slag field, reduction and improvement technologies of waste slags and development of new uses of slags have been the main subjects. Topics of newly developed technologies such as flame gunning repair, graphite-containing monolithic refractory, brick lining and slag control, and control of waste slags were also discussed.

## 1 緒 言

高温熔融物を扱う鉄鋼業において、耐火物はかけがえのない資材であり、鉄鋼業の発展において耐火物は重要な役割を果たしてきた。過去 10 年ほどを振り返っても鋼材品質の向上、生産性の向上、コスト低減に対して寄与してきた。鉄鋼製造プロセスは従来に増して多様化し、高度化する傾向にあり、このニーズに対応できる耐火物技術の開発の重要性は益々高まっている。

一方、スラグは鋼材の製造工程で発生する全副生物の約 80% を占めており、省資源、環境保全の観点からその発生抑制と有効利用は重要であり、その用途開発は従来から積極的に進められてきた。その結果、路盤材などの JIS 化もなされ、有効利用率は高い。しかし、近年フライアッシュなどの競合材料が出現し、鉄鋼スラグの需要は減少傾向にある。世界的な環境保全意識の高まりの中でさらなる発生抑制と用途開拓を進める必要に迫られている。

本報では、耐火物とスラグという互いに密接な関係を持つ対象物に対して研究を進めてきた耐火物・スラグ研究部門の過去 10 年における技術開発の概要を紹介する。

## 2 耐火物分野およびスラグ処理・利用分野の技術動向

### 2.1 耐火物分野

過去 10 年の耐火物分野の技術動向を顧みるとき、その開発目標は鉄鋼プロセスの高度化に合わせて、(1) より過酷な環境での使用に耐えること、(2) より長寿命を得ること、(3) 施工性の改善を達成することなどであり、原料の高純度化、製品の炭素含有化、不定形化などの手段によって解決を図ってきた。その動向を以下にまとめる。

#### 2.1.1 材料技術

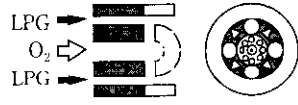
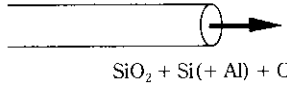
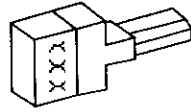
定形耐火物では黒鉛含有品の適用が広がったが、技術的には成熟段階にありコストパフォーマンスを追求する傾向が強まっている。連続鋳造用耐火物では、浸漬ノズルの閉塞防止に代表されるように製造技術、使用技術が着実に進歩し<sup>1) 2)</sup>、鋼材の高品質化と生産性向上の両立に貢献した。不定形耐火物では、低セメント化をはじめとする材料技術の進展が施工・使用技術の開発と相まってアルミナ系材質での取鍋、タンディッシュの不定形化を実現し、鋼材の高清浄化とコスト低減に貢献した。近年では塩基性、黒鉛含有系不定形耐火物の開発が進められている。

#### 2.1.2 施工・補修技術

不定形施工では、流し込み工法の改良が進み<sup>3)</sup>、その適用範囲が

\* 平成10年11月26日原稿受付

Table 1 Comparison of various flame gunning techniques for coke oven

	K-FG type	Fosbel type	Lava flame type
Burner construction			
Heating	LPG + Si + O <sub>2</sub>	Si(+ Al) + O <sub>2</sub>	LPG + O <sub>2</sub>
Materials	SiO <sub>2</sub> , Si	SiO <sub>2</sub> , Si(+ Al)	SiO <sub>2</sub>
Max. capacity (kg/h)	150	50	50

拡大したほか、湿式吹き付け工法が新しい補修技術として発展している<sup>9)</sup>。従来用途が限定されていた溶射技術が機械化、大容量化され適用の拡大につながった<sup>5, 6)</sup>。

### 2.1.3 築炉設計

コンピュータを利用した構造解析手法の高度化によりレンガが積み構造体の解析精度が向上し、より安定な築炉施工に貢献している<sup>7, 8)</sup>。

### 2.1.4 操業技術

多成分系スラグの状態解析のための熱力学計算ソフトウェアが充実し、耐火物の損耗を抑制するスラグ設計が高精度化し、精錬特性と寿命の両立が可能な操業方法の開発につながった<sup>9)</sup>。また、スプラッシュコーティング技術が開発され<sup>10)</sup>、転が寿命延長に貢献している。

## 2.2 スラグ処理・利用分野

スラグの2大用途であるセメント原料向けと路盤材向けは1970～80年代に開発され、規格化されたものである。近年、地球環境保全対策としてのリサイクル法の制定と石炭火力発電にともなうフライアッシュの増加により、スラグの発生抑制、新規用途の開発は鉄鋼メーカーにとってますます重要テーマとなってきた。その成果は、(1) スラグ発生量の低減、(2) スラグの製鉄所内リサイクル・再利用技術、(3) 製鋼スラグの水和膨張抑制技術に代表される難処理スラグの処理技術<sup>11, 12)</sup>、(4) 土木用資材、建材への利用などに結実した。

## 3 耐火物・スラグ分野での開発成果

### 3.1 耐火物分野

鉄鋼メーカーとして耐火物を使う側に立った技術開発を進めてきた。材料および施工技術開発では、不定形化の推進が主テーマであり、不定形材の開発と使用時の熱的・化学的変質下での安定性評価技術の開発に力を注いできた<sup>13, 14)</sup>。補修技術の分野では、当社独自の溶射補修法の開発で成果を挙げている。使用技術では、スラグ設計・コーティング技術の開発と、合理的な築炉設計法の開発に取り組んできた。

以下、当社での開発例を二、三紹介する。

#### 3.1.1 溶射補修技術開発とコークス炉への適用

炭化室の溶射補修技術はコークス炉の延命を達成する重要な技術の一つである。当社ではTable 1に示す独自の溶射補修法を開発した<sup>6, 15)</sup>。本方式の特長は以下の2つに要約できる。(1) 熱源としてLPGと金属Si粉末を併用しているため、バーナーの構造が比較的単純である、(2) O<sub>2</sub>、LPGおよび材料をバーナー吐出付近で効率よく混合できる構造になっている。その結果、コークス炉溶射とし

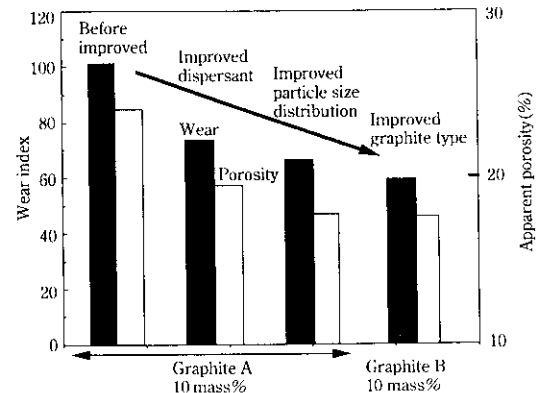


Fig. 1 Improvement of apparent porosity and wear index in laboratory evaluation by improved dispersant and particle size distribution

ては世界最高レベルの大容量化（最大溶射速度 150 kg/h）と、狭い空間での補修作業に不可欠な短炎化を実現できた。さらに、粒度分布を始めとする原料性状の必要条件および溶射時のバーナー移動パターンなどの施工条件を確立し、高い耐用性の溶射体を実現した。千葉製鉄所第5コークス炉では、本開発の大容量バーナーを別途開発した機械式溶射機に搭載して工程的に使用することにより、補修時間の短縮、省力化と信頼性の高い溶射施工を実現している。

#### 3.1.2 黒鉛含有不定形耐火物の開発

黒鉛は耐溶銹性、耐スラグ性、耐熱衝撃性に優れるなどの特長を有するが黒鉛含有不定形耐火物を製鉄プロセスに適用した例はほとんどない。黒鉛の適用を妨げていた、(1) 疎水性、(2) 低流動性、(3) 易酸化性を克服する技術が未開発であったためである。当社では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-スピネル系に10 mass%の黒鉛を配合した不定形耐火材を開発した<sup>16)</sup>。独自開発の分散剤による黒鉛の分散性向上、Andreasenの最密充填式やレオロジー解析をもとにした原料の粒度分布の最適化、各種黒鉛の特徴を生かした複数黒鉛種の組み合わせ使用などの技術により、Fig. 1に示すように緻密で耐食性の高い施工体が得られている。本開発品は千葉製鉄所第6高炉の主樋で安定に使用されている。Fig. 2に示すように、低溶銹流速の部位になるほど従来の非黒鉛品に比べ耐用性に優れる結果が得られており、樋寿命延長と耐火物原価削減に貢献している。

現在、この成果をさらに発展させ各種製鋼炉用の黒鉛含有不定形耐火物の開発、実用化を進めている。

#### 3.1.3 製鋼炉耐火物長寿命化への貢献

製鋼炉での築炉設計とスラグ設計の重要性は以前から認識されていたが、最近のコンピュータ技術の発展によりこれら設計技術の精度、適用範囲を格段に向上させることができた。その一つは、ギャ

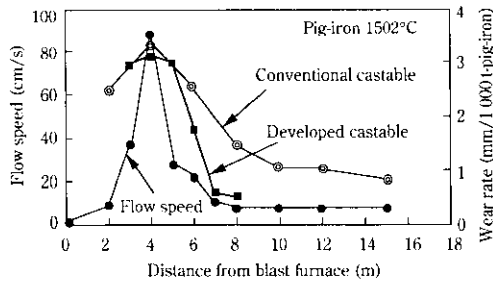


Fig. 2 Wear rate of castable and flow speed of pig-iron in trough at No. 6 Blast Furnace in Chiba Works

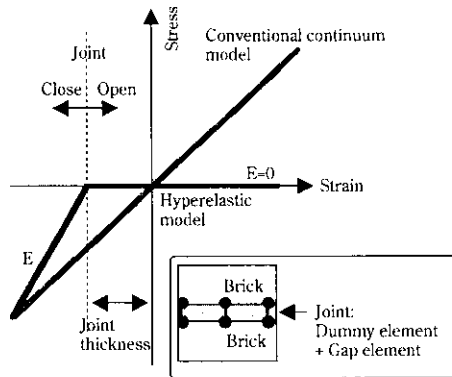


Fig. 3 Schematic illustration of hyperelastic model compared to the conventional continuum model

ップ要素法を改良した熱・構造解析手法の開発である。Fig. 3 に示すように、通常のギャップ要素法では連続体法に比べてれんが目地部が開く現象や築炉構造体中の引張応力を適切に表現できる<sup>7)</sup>。当社は、本手法を改良しギャップ要素とダミー要素を併用する手法とし、非定常温度条件下での築炉構造体中のれんがの変形、目地部の開閉、消りなどの現象を精度良くシミュレートできた<sup>8)</sup>。本解析法により、クロム鉱石溶融還元炉、転炉を始めとする複雑な築炉構造体を合理的に設計できるようになり、れんがのスポーリングに起因するトラブルを防止し炉寿命の延長に大きく貢献している。

多成分系スラグの状態図の計算が可能な熱力学計算ソフトウェアが開発されているが、Erickson が開発した SOLGASMIX が代表的である<sup>10)</sup>。本手法をスラグコーティングの組成設計に利用し耐火物の損耗を低減する技術の概要を Fig. 4 に示す。本手法での高温スラグ状態の解析、実験室での高温スラグの流動性測定、実炉でのスラグコーティング状態の評価の3つの情報からコーティングの安定形成条件を予め明確にしておく。次いで実炉の温度、スラグ組成をもとにコーティングスラグが安定形成条件を満足しているかどうかを計算する<sup>10)</sup>。その結果に基づいて安定条件を満たすように固化材などを添加する。この改良スラグコーティング法を水島製鉄所第2製鋼 K-BOP 炉底に適用した結果、Fig. 5 に示すように羽根れんがの温度が吹練中も低く安定に推移し、コーティング層が極めて安定に維持されていることが確認できた。この改良法により炉底耐火物損耗を約 30% 低減できた<sup>10)</sup>。同様の手法を他の転炉、取鋼のスラグコントロールにも適用し<sup>10)</sup>、寿命延長に貢献している。

### 3.2 スラグ分野

スラグ分野では、(1) 難処理スラグの発生抑制と処理技術の開発、(2) 発生したスラグの用途開発の2点に注力してきた。(1) では、主

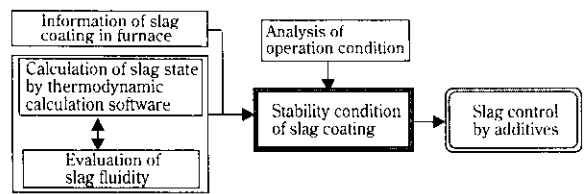


Fig. 4 Control system of slag coating by thermodynamic calculation software

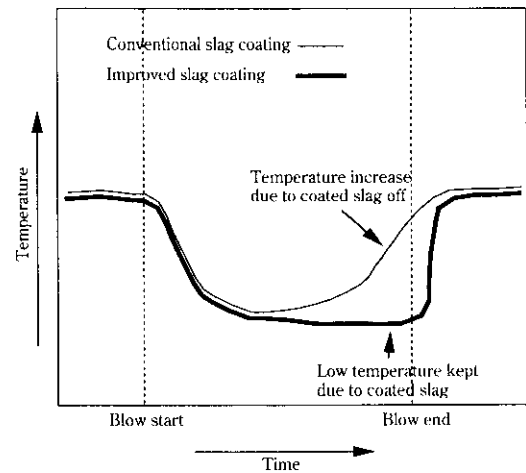


Fig. 5 Comparison of temperature change during blowing in tuyere brick in K-BOP at Mizushima Works

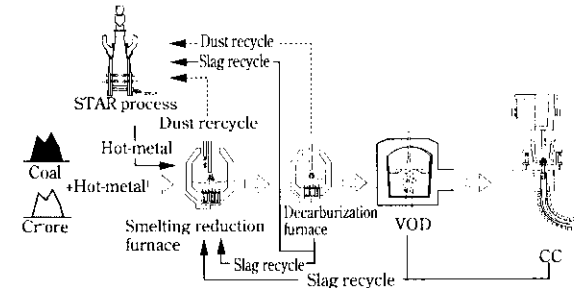


Fig. 6 Slag and dust recycle process for stainless steelmaking at Chiba Works

に製鋼スラグについて粉化防止、CaO、MgO に起因する水和膨張の抑制と路盤材化、予備処理スラグの利用促進などを中心に開発を進めてきた<sup>20-22)</sup>。一方、(2) では、主に高炉スラグについて従来のセメント原料向け、路盤材向けに加えて、土木資材向け、コンクリート骨材向けなどの新規用途開発に力を注いできた。以下、当社での開発例を紹介する。

#### 3.2.1 クロム鉱石溶融還元炉スラグの路盤材化

当社千葉製鉄所でのステンレス鋼溶製では、クロム鉱石溶融還元炉→脱炭炉→VOD が連続製造の独自のプロセスを採用したほか、ダストなどの処理を目的としたダスト製錬炉を設置している。このプロセスを活用し、スラグ、ダストを 100% 再資源化し有効利用する技術を確立した。本プロセスでのスラグ、ダストのリサイクル、有効利用の流れを Fig. 6 に示す。発生したスラグはすべて溶融還元炉またはダスト製錬炉などへリサイクルされた後、最終的には主に路盤材として有効利用されている。溶融還元炉スラグを路盤材として利用するためには、(1) 冷却時の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の変態膨張に起

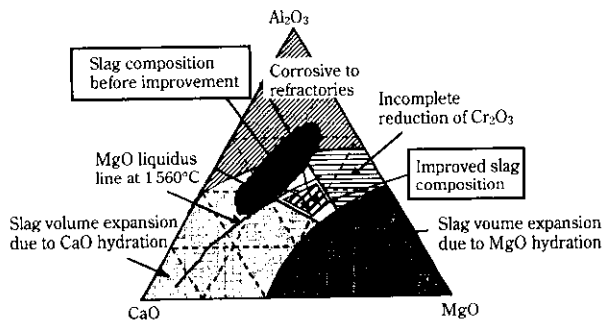


Fig. 7 Schematic illustration of slag composition adjustment in the smelting reduction furnace

因するスラグの粉化防止、(2) スラグ中に含まれる CaO または MgO の水和による膨張の抑制の2点がポイントであった<sup>23, 24)</sup>。(1) については熔融スラグへのホウ素含有鉱物の添加技術の開発によって解決した。(2) については、スラグの膨張抑制と吹練中の耐火物の溶損抑制およびクロム鉱石熔融還元促進を並立させるスラグ組成

制御、特に吹練を通して MgO 濃度、CaO/SiO<sub>2</sub> 比、CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の制御および滓化促進技術の開発により解決した。スラグの組成と膨張特性、耐火物に対する侵食性およびクロム鉱石還元性能との関連を Fig. 7 にまとめた。多様な原料を使用する熔融還元炉において上記を始めとする開発技術により高安定操業を実現し、かつ環境保全にも大きく貢献している。

## 4 結 言

耐火物は鉄鋼生産を支える重要な要素の一つである。高品質の鋼を低コストで大量に供給するためにはその役目は今後ますます重要になるものと考えられる。耐火物技術のさらなる発展が期待されるゆえんである。一方、日本鉄鋼業が今後とも国際競争力を維持していくためには、環境調和型製鉄所、企業への脱皮が不可欠であり、その重要な要素の一つがスラグに代表される副生物発生量の削減と処理・有効利用技術の開発にあると言える。これら分野での技術開発をより迅速に実施し、今後の鉄鋼業の発展と地球環境保全に貢献したいと考えている。

## 参 考 文 献

- 1) P. M. Benson, Q. K. Robinson, and C. Dumazeau: Proc. 36th Int. Colloquium on Refractories, (1993), 118
- 2) 広木伸好, 高橋 明, 難波安利, 塚本 昇, 倉科幸信, 柳川浩洋: 品川技報, **36**(1993)75
- 3) M. Kamo, K. Adachi, M. Nambu, M. Yoshida, and R. Asaho: Proc. Steel-making Conf. AIME, (1997), 455
- 4) J. P. Sutton, M. Kataoka, K. Kawasaki, M. Koga, and Y. Tsuji: Proc. 5th Unified Int. Technical Conf. on Refractories, **2**(1997), 593
- 5) 島田康平, 新飼昭男, 松井泰次郎, 松尾正孝, 前田一夫: 耐火物, **37**(1986)3, 173
- 6) 清水 聡, 田村 望, 杉辺英孝, 佐藤克彦, 福島康雅, 熊谷正人: 材料とプロセス, **8**(1995)4, 974
- 7) K. Takahashi, Y. Miyamoto, and M. Kumagai: Proc. 5th Unified Int. Conf. on Refractories, (1997)349
- 8) 稲田隆信, 山本高郁, 砂原公平, 山本秀行, 高谷幸司, 宮原光雄, 波多野康彦, 高田耕二, 佐藤 康: 住友金属, **50**(1998)2, 42
- 9) E. Udagawa, M. Kumagai, and S. Taguchi: Proc. 39th Int. Colloquium on Refractories, (1996), 73
- 10) K. M. Goodson, N. Donaghy, and R. O. Russell: *Iron & Steelmaker*, **22**(1995)6, 31
- 11) 北川伸和: 日本鉄鋼協会研究会「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会」最終報告, (1997)41
- 12) 小出 浩, 森下 茂, 駒井啓一: 日本鉄鋼協会研究会「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会」最終報告, (1997)241
- 13) 前田栄造, 内村良治, 桑山道弘, 松生 昭: 耐火物, **41**(1989)1, 17
- 14) E. Udagawa, E. Maeda, and T. Nozaki: Proc. 3rd Unified Int. Technical Conf. on Refractories, (1993), 1515
- 15) 渡辺誠治, 齊藤三男, 藤井徹也, 大石 泉, 谷野道郎, 後藤 毅: 材料とプロセス, **2**(1989)6, 281
- 16) K. Isomura, M. Kumagai, M. Nomura, and Y. Toritani: Proc. 3rd Int. Symp. on Refractories (1998), 51
- 17) G. Erickson: *Chem. Sori*, **8**(1975), 100
- 18) K. Takahashi, M. Kumagai, and S. Taguchi: Proc. 79th Steelmaking Conf. (1995), 60
- 19) 安達啓介, 加茂百紀, 黒瀬芳和, 吉田雅一, 日和佐章一: 材料とプロセス, **7**(1994)4, 1123
- 20) 當房博幸, 松永久宏, 熊谷正人: 材料とプロセス, (1998)4, 777
- 21) 當房博幸, 松永久宏, 熊谷正人, 田口整司: 日本鉄鋼協会「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会」最終報告, (1997)227
- 22) 森岡宏泰, 岸本康夫, 北野嘉久, 野村 寛, 松永久宏, 佐藤幸男: 材料とプロセス, **10**(1997)1, 172
- 23) 廣田哲仁, 森岡宏泰, 鍋島祐樹, 西川 廣, 松永久宏: 材料とプロセス, to be published
- 24) 松永久宏, 清田禎公, 熊谷正人, 廣田哲仁: 材料とプロセス, to be published