

# 不定形耐火物へのリサイクル方法

## Technology for Recycling Unshaped Refractories

高 倉 雄 一<sup>\*1</sup>  
Yuichi TAKAKURA

佐々木 久 晴<sup>\*2</sup>  
Hisaharu SASAKI

難 波 誠<sup>\*3</sup>  
Makoto NANBA

### Abstract

Recycling used refractories is one of the key technologies for improving the global ecology. Unshaped refractories are widely used in steel making furnaces, but there are some problems in recycling unshaped refractories. This paper introduces some examples of recycling technology for unshaped refractories

### 1. はじめに

現在、地球環境問題への対策から使用済み耐火物のリサイクル活用が各所にて検討、実施されている。使用済みれんがのリサイクルは、回収粉砕後に再びれんがの原料としたり<sup>1)</sup>、あるいは流し込み材に添加するなどの方法によりリサイクル化への取り組みが進んでいる<sup>2)-4)</sup>。一方、使用済み不定形耐火物のリサイクルはれんがのそれに比べるとまだ検討すべき点が多いと考える。不定形耐火物は取鍋やタンディッシュ等の製鋼用炉に広く使用されているが、溶鋼やスラグと接した部分へのスラグや地金の付着および耐火物の変質層の対策がリサイクルにおける課題となっていると考える。

本報では不定形耐火物への使用済み耐火物のリサイクルにおける品質面での影響について報告する。

### 2. 使用済みれんがの不定形耐火物へのリサイクル

使用済みれんがの不定形耐火物へのリサイクルの一例として、使用済みのスライドプレート耐火物を溶銑予備処理用ランスパイプへリサイクル活用した実験結果を示す。使用済みのスライドプレートを粉砕し、その粒度に合わせて粒度を調整した不定形材に添加してランスパイプ用流し込み材を作成した。スライドプレートはアルミナ・カーボン質であり、アルミナ・シリカ質ベースのランスパイプ用材料に添加するとFig. 1 に示すようにソー

### 1. Introduction

Recently, many steel plants recycle used refractories, in order to improve the earth's environment. Used bricks are recycled by crushing them and adding them to bricks or castables. But used unshaped refractories are not recycled much. Unshaped refractories are widely used in steel making furnaces such as ladles and tundishes. Slag penetration and metal adhesion make it difficult to recycle unshaped refractories.

We report the influence of recycling used refractories on the qualities of unshaped refractories.

### 2. Recycle of Used Bricks in Unshaped Refractories

As an example of recycling used bricks in unshaped refractories, we show the experimental results of recycling used slide plate refractories in castable for the iron treatment lance pipe. The used slide plate refractories were crushed and added to the castable in a controlled grain size distribution. The slide plate refractory was alumina-silica material. As shown in Fig.1, alumina-silica lance pipe

\*1 技術研究所 第2研究グループ 第2研究チームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

\*2 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

\*3 千葉営業所 営業所長 Sales Office Manager, Chiba Sales Office

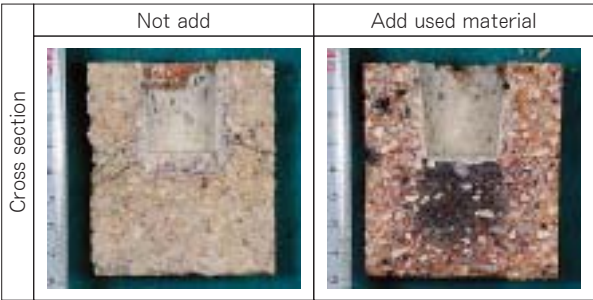


Fig. 1 Cross section of samples after penetration test.

| Material          | Life | Appearance of used lance pipe |
|-------------------|------|-------------------------------|
| Not add           | 17ch |                               |
| Add used Material | 19ch |                               |

Fig. 2 Appearance of lance pipe after use.

ダ灰の浸潤による組織脆化が抑制される傾向がある。実機のテストにおいても、使用済みスライドプレートの添加によるライフ低下は見られず、むしろFig. 2に示すように使用後の外観は凹凸が少なく剥離が低減する傾向が見られた。このようにリサイクルする使用済みスライドプレートの粒度にあわせて、ベースとなる流し込み材の粒度を調整することにより、約3割をリサイクル活用できる見通しが得られた。

3. 使用済み不定形耐火物の不定形耐火物へのリサイクル

3. 1 取鍋用アルミナ・マグネシア質流し込み材

使用済み不定形耐火物を不定形耐火物へリサイクルする検討の一例として、取鍋用アルミナ・マグネシア質流し込み材についての実験結果を示す。

3. 2 供試々料

取鍋用アルミナ・マグネシア質流し込み材の廃材（使用済み）を回収し、変質層と原質層に切断した後、それぞれ粉碎・脱鉄した。それらを粗粒・中粒・微粒に粒調し原料として使用できる状態にした上で、アルミナ・マグネシア質流し込み材のアルミナ骨材と置換してサンプルを作成した。廃材の使用量は変質層および原質層共にそれぞれ20％、40％、60％とし、比較として廃材未使用品（アルミナ骨材使用品）も評価した。供試々料の微粉部（廃材以外）の組成（アルミナ量、マグネシア量、シリカ量、セメント量）は一定とした。Fig. 3に回収した廃材（粉碎前の使用後サンプル）の切断面写真を、

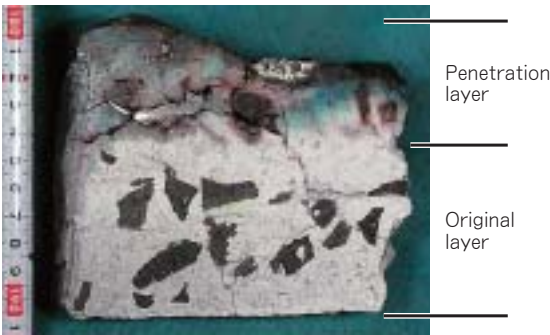


Fig. 3 Cross section of used castable for steel ladle.

Table 1 Chemical Composition of used Material

|                          |                                | Penetration layer | Original layer |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------|
| Chemical Composition (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70~73             | 82~87          |
|                          | SiO <sub>2</sub>               | 6~8               | 1~2            |
|                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3~4               | 0.3~0.8        |
|                          | CaO                            | 7~9               | 1~2            |
|                          | Na <sub>2</sub> O              | 0.5               | 0.3            |

castable containing slide palate refractories suppresses the loosening of structure caused by penetration of soda ash. In actual use, the life of the lance pipe is not decreased by adding used slide plate refractories. On the contrary, the appearance of the lance pipe after use is smooth with decreased peeling, as shown in Fig.2. By adjusting the grain size distribution of the base castable, used slide plate refractories can be added up to 30%.

3. Recycling Used Unshaped Refractories for Unshaped Refractories

3. 1 Recycling of Alumina-magnesia castable for the steel ladle

As an example of recycling used unshaped refractories for unshaped refractories, we show the experimental result of recycling used alumina-magnesia castable for the steel ladle.

3. 2 Sample preparation

The penetrated layer of used alumina-magnesia castable from a steel ladle was separated from the layer of original unpenetrated material. The two layers were pulverized and the iron components were eliminated. The powders were classified into three groups, namely, coarse, medium, and fine powder. Each powder was used as starting material instead of alumina medium, and fine powder and

Table 2 Composition of samples

< Base :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO castable >

|                         |        | A   | B   | C   | D   | E   | F   | G   |
|-------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Coarse | 20% |     |     |     |     |     |     |
|                         | Medium | 20% | 20% |     |     | 20% |     |     |
|                         | Small  | 20% | 20% | 20% |     | 20% | 20% |     |
| Penetration layer       | Coarse |     | 20% | 20% | 20% |     |     |     |
|                         | Medium |     |     | 20% | 20% |     |     |     |
|                         | Small  |     |     |     | 20% |     |     |     |
| Original Layer          | Coarse |     |     |     |     | 20% | 20% | 20% |
|                         | Medium |     |     |     |     |     | 20% | 20% |
|                         | Small  |     |     |     |     |     |     | 20% |
| Used material content   |        | 0%  | 20% | 40% | 60% | 20% | 40% | 60% |

※ Fine grain content of samples is the same.

Table 1 に廃材の化学成分を、Table 2 に供試々料の配合概要を示す。

### 3. 3 評価項目

廃材（使用後流し込み材）の変質層および原質層が流し込み材に与える影響を調査するため、下記の4項目を評価した。

- (1) 流動性：V5フロー値が一定となるよう練土を作成し、その時の水分量を測定（V5フロー値：振動テーブルにて5秒間振動させた後のフロー値を測定。使用するコーンはJIS R 2521に準じた）。
- (2) 線変化率：40×40×160mm形状にて1500℃で3時間加熱後の線変化率を測定。
- (3) 熱間膨張特性：酸化雰囲気中で1500℃まで4℃/分で昇温し熱膨張率を測定。
- (4) クリープ特性：酸化雰囲気中で1500℃－0.2MPaの荷重下3時間保持でクリープ量を測定。

### 3. 4 測定結果

#### (1) 流動性

Fig. 4 に廃材の添加が流動性に与える影響を示す。変質層および原質層共に添加量の増加に従い水分量は増加する傾向にあり、流動性は低下する結果となった。また流動性の低下は変質層の添加よりも原質層の添加の方がやや大きくなった。

#### (2) 線変化率

Fig. 5 に廃材の添加が1500℃－3時間加熱後線変化率に与える影響を示す。原質層の添加による影響は不明瞭であるが、変質層を添加した場合はその添加量の増加に従い線変化率は小さくなる結果となった。

#### (3) 熱間膨張特性

Fig. 6 およびFig. 7 に廃材の添加が熱膨張率に与える

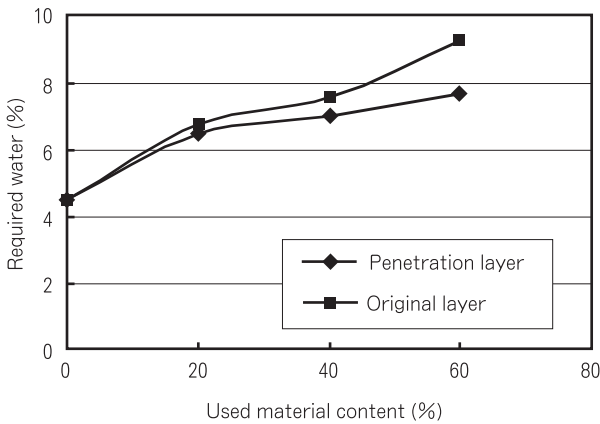


Fig. 4 Effect of used material content on required water.

also used as a starting material instead of alumina aggregate. Test samples were prepared using these recycled powders in additions of 20, 40, and 60 mass%. A standard sample, consisting of virgin (unused) raw materials was prepared for testing in a steel ladle. The composition of matrix (alumina, silica, magnesia, cement) was the same for all samples. Fig.3 shows a cross section view of a used castable from a steel ladle. The chemical composition of the used material is listed in Table 1. The composition on the test samples is listed in Table 2.

### 3. 3 Test methods

To investigate the effect of the penetrated layer and the original layer materials on the properties of castable, the following characteristics were evaluated:

- (1) Fluidity: Plastic mixes which had the same V5 flow value were prepared by using various sample powders, and the water content of each mix was measured. The V5 flow value was measured by the spread of the material after vibration on the test table for 5s. The test cone specified in JIS 2521 was used.
- (2) Linear Thermal Change: After heating samples (40×40×160mm) at 1500℃ for 3h, the length was measured.
- (3) Thermal Expansion: The thermal expansion coefficient was measured using a temperature rise 4℃/min in an oxygen atmosphere.
- (4) Creep: The creep value was determined using a load of 0.2MPa at 1500℃ for 3h in an oxygen

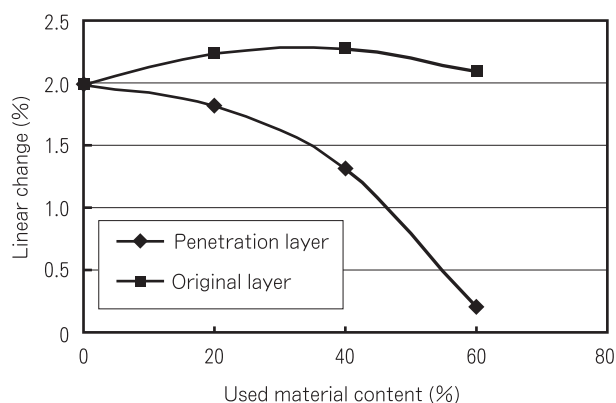


Fig. 5 Effect of used material content on linear change after 1500-3h heating.

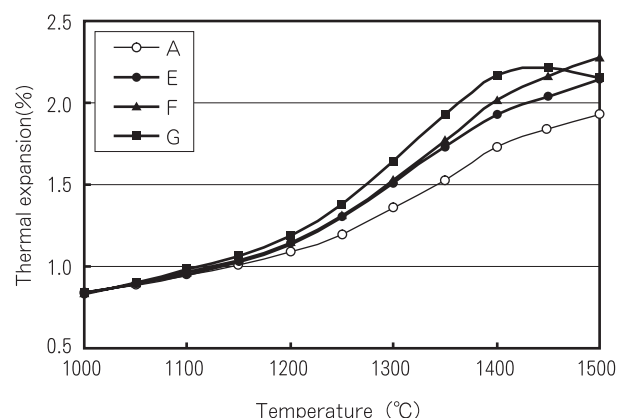


Fig. 6 Effect of used material (original layer) content on thermal expansion curve.

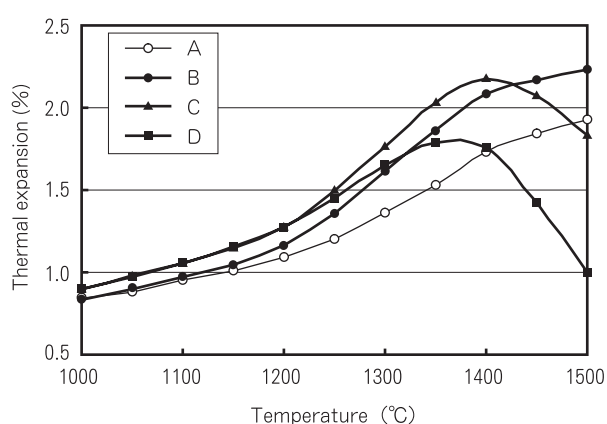


Fig. 7 Effect of used material (penetration layer) content on thermal expansion curve.

影響を示す。原質層の添加によって熱膨張率は大きくなる結果となった。またやや不明瞭であるが、その添加量の増加に従い熱膨張率も大きくなる傾向にある。

変質層を添加した場合、約1400℃までは無添加と比較して熱膨張率は大きくなる結果となった。ただし変質層を20%添加したものは1500℃まで膨張したのに対し、40%添加したものは約1400℃、60%添加したものは約1350℃から膨張率が小さくなった。そのため1500℃では変質層を60%添加したものは無添加のもより熱膨張率はかなり小さくなる結果となった。

#### (4) クリープ特性

Fig. 8 およびFig. 9 に廃材の添加がクリープ量に与える影響を示す。原質層および変質層ともにその添加量の増加に従いクリープ量は増加する結果となった。またクリープ量の増加は原質層を添加した場合よりも変質層を添加した場合の方が大きくなっており、変質層を60%添

加した。

### 3. 4 Test results

#### (1) Fluidity

Fig.4 shows the effect of the content of used material on the water required to maintain the desired V5 value. The water requirement increased for samples that contained both penetrated or original unpenetrated used castable materials. The fluidity of samples containing used material decreased. The data also show that the samples containing original unpenetrated material had a slightly larger effect on the fluidity than samples containing material from the penetrated layer.

#### (2) Linear Thermal Change

Fig.5 shows the effect of the content of used material on the linear thermal expansion after heating at 1500℃ for 3h. As indicated in the figure, the original unpenetrated material showed no clear effect on the expansion behavior, however, the linear change of the sample with penetrated material decreased with increasing content.

#### (3) Thermal Expansion Characteristics

Thermal expansion of the samples containing original unpenetrated material increased with the increase in content, all of which were greater than the virgin sample, as shown in Fig.6. But the addition of penetrated material showed different behavior, as shown in Fig.7; the thermal expansion of the samples containing penetrated material was greater than the virgin sample and increased with temperature, but the curves of samples with different

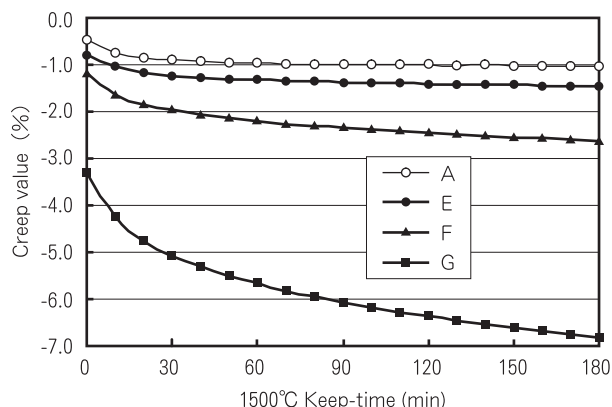


Fig. 8 Effect of used material (original layer) content on Creep value.

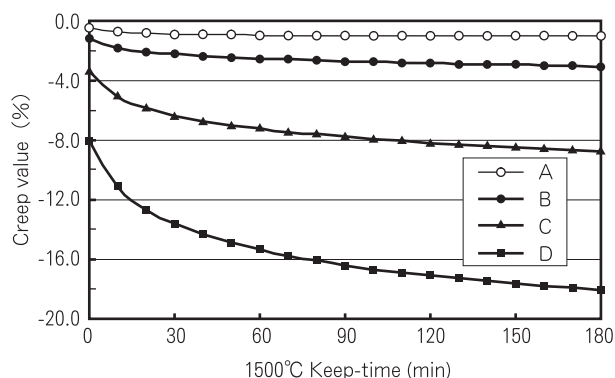


Fig. 9 Effect of used material (penetration layer) content on Creep value.

加したものは無添加の約18倍ものクリープ量となった。

### 3. 5 考察および評価

アルミナ・マグネシア質流し込み材の廃材（使用済み）を回収し変質層と原質層に分けた後、粒度を調節し、それらを再びアルミナ・マグネシア質流し込み材の骨材として再使用した場合の各種特性を評価した。その結果、いずれの特性も廃材の添加によってその値が変化することが確認された。

変質層は不純物を含み一部ガラス化している。そのため変質層を添加した材料は、施工性においてはポーラスである原質層を添加した材料と比較してやや良好であった。しかし、変質層を添加した材料は、加熱後線変化率、熱膨張率ともに小さくなり、その添加量の増加に従いクリープ量も大きくなっていることから、熱間で液相が多く生成し、焼結収縮が進んでいると考えられる。

これまでアルミナ・マグネシア質流し込み材は、使用時の加熱によってアルミナとマグネシアが反応し、材料

contents of used materials were different. The sample with 20 mass% recycled castable expanded up to 1500°C, however, the 40 and 60 mass% recycled castable samples began to shrink at 1400°C and 1350°C, respectively. It can be seen that the thermal expansion of the 60 mass% sample was significantly less than the virgin sample at 1500°C.

#### (4) Creep Characteristics

Fig.8 and 9 show the effect of used material content on the creep value, as a function of soaking time at 1500°C. As shown in both figures, the creep value increased with increased content of recycled (used) material. Comparing both figures, the creep value of samples containing penetrated material is greater than the sample containing original unpenetrated material. Fig.9 shows that the creep value of the sample with 60 mass% of penetrated material was about 18 times greater than the virgin sample.

### 3. 5 Consideration

The used alumina-magnesia castable was divided according to layer (i.e., unpenetrated or penetrated materials), and used as filler for castables, after crushing and pulverizing. Evaluation of the samples confirmed that various characteristics of the castables containing used material were different.

Since the penetrated layer contains impurities and glass phase, it retained its flowability very well compared with the unpenetrated layer, which was more porous. However, the linear expansion, thermal expansion, and creep values of the castables containing penetrated material decreased. These characteristics suggest that the castables containing penetrated material sinter, with liquid phase formation at high temperature.

It is known that spinel is formed at high temperature in alumina-magnesia castables by the reaction of alumina and magnesia. The spinel forming reaction reduces stress in castables, and controls the thermal expansion. It is considered that the anti-thermal spalling character of castable ladle linings is based on the spinel phase formed in the matrix. There is the possibility that the performance of castables containing used material decreases in service due to thermal spalling and flaking

中に2次スピネルを生成し膨張することが知られている。但し、材料に応力緩和性を付与し、拘束下での膨張挙動を制御することで耐スポーリング性に優れた高耐用の鋳材として使用されている。材料のリサイクル化によってこの最適な熱間特性が損なわれると、使用中に亀裂や剥離が発生し耐用性が大きく低下する恐れがある。

今回の検討結果から、アルミナ・マグネシア質流し込み材をリサイクルする場合、添加される変質層が熱間特性に大きく影響を与えることが確認された。今回の条件ではリサイクル量が20%程度であれば廃材未使用品と比較して熱間での膨張量、クリープ量はやや大きくなるものの挙動としては同様な傾向を示しており、適切な材料コントロールより約2割のリサイクルは可能と考えられる。しかし回収される廃材により各特性値への影響の度合いは異なると予想され、リサイクル時には、廃材の調査および添加する変質層の量や粒度を十分に検討する必要があると考えられる。同時にリサイクル（廃材添加）を前提として、予め熱応力緩和能を低減させた材料を使用すれば廃材の添加を増加させることが可能になると考えられる。

#### 4. まとめ

今後、地球環境対策への要求は益々大きくなり、省資源・省エネルギー化では、最終的に廃棄物ゼロが目標となると予想される。そのためには、耐火物のリサイクル技術が必要となるが、これらを確立していくうえで重要なことは、耐火物の性能低下を前提とせず、かつユーザーへコストメリットを提供できる技術とすることであり、解決すべき課題は多い。ユーザーとの協調・協力のもとに更なる検討を進めていきたいと考える。

conditions.

This study indicated that the thermal properties of recycled castables are significantly affected by the addition of material from the penetrated layer. From the result of this experimental conditions, in the case of a 20% recycling ratio, thermal expansion and creep values show a similar tendency. So about 20% recycled unshaped refractories can be added to alumina-magnesia castable for steel ladles by controlling various characteristic. However the influence of various characteristics on the castable vary with the used material. Therefore, the content and particle size of such materials must be carefully controlled. When an acceptable design is developed for the application of recycled castables, the content of recycled materials can be increased by the addition of some materials that contribute to the reduction in thermal stress.

#### 4. Summary

In the near future, requirements to protect the earth's environment will increase and the ultimate goal of the technologies for saving energy and resources will focus on the generation of no waste materials. For the refractory industry, it is important that recycling technology will be developed from the standpoint of cost performance for the users, in addition to performance. There are many problems in the recycling technology for refractories. The authors consider that the recycling technology for unshaped refractories can best be developed by close cooperation with the user industries.

#### References

- 1) Masaharu Hagiwara, Makio Ishihara ; Taikabutsu, **55** [2], 84 (2003)
- 2) Masanori Tahara, Kazuo Okita ; Taikabutsu, **55** [1], 31 (2003)
- 3) Junichirou Yoshiyama, Yoshikazu Kubo and Masaki Imanishi ; Taikabutsu, **56** [1], 24 (2004)
- 4) Takeshi Mishima, Norikazu Koga and Katsuhiro Okubo ; Taikabutsu, **57** [2], 80 (2005)