

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

非鉄精錬炉用不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
れんが

Unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Bricks for Non-ferrous
Metal Smelting Facilities

戸 田 義 大

Yoshihiro TODA

森 孝 一 郎

Koichiro MORI

諏 訪 毅

Tsuyoshi SUWA

品川技報



品川リフラクトリーズ株式会社
SHINAGAWA REFRACTORIES CO.,LTD.

非鉄精錬炉用不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れんが

Unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Bricks for Non-ferrous Metal Smelting Facilities

戸 田 義 大^{*1}
Yoshihiro TODA

森 孝 一 郎^{*2}
Koichiro MORI

諏 訪 毅^{*3}
Tsuyoshi SUWA

要 旨

非鉄金属精錬炉向けの新規材質として不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れんがを開発した。非鉄精錬炉でマグクロれんがが従来から広く使用されているが、当材質はマグクロれんがよりも優れた耐食性と耐浸潤性を示す。各炉のさらなる長期耐用化と、耐火物損傷に起因するトラブルの低減に寄与すると考えられる。

Abstract

This report introduces newly developed unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ brick for the non-ferrous smelting facilities. The brick exhibits superior resistance against corrosion and infiltration compared to burned magnesia-chrome bricks, which have been widely applied to non-ferrous metal smelting facilities. By applying the newly developed unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ brick not only prolongation of service life of the facilities but also reduction of trouble resulted from brick wear are expected.

1. 諸言

銅、亜鉛、鉛等をはじめとする非鉄金属はそれぞれに異なった製造プロセスや製造設備があり、使用される耐火物の種類も多岐に渡る。一般的に非鉄金属は鉄鋼と比べて融点が低いため、スラグが生じない溶解炉・保持炉等の設備であれば過剰に高い耐熱性や耐食性は必要なく、アルミナ系れんがや汎用キャストブルが使用される。他方で、低融点スラグを生じる精錬炉・リサイクル炉等の設備では比較的高い耐火性と耐食性が求められるため、マグクロれんがが多用されている。本稿ではマグクロれんがが以上の耐用を期待できる新材質として、非鉄精錬炉用不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れ

1. Introduction

Non-ferrous metals such as copper, zinc, lead and so on, were produced through varied processes employing individually optimized unique facilities on which various kinds of refractories were installed. Facilities such as melting furnaces or holding furnaces, in which no molten slag is brought, added, or formed, application of general alumina bricks or castables exhibiting standard refractoriness and corrosion resistance are sufficient, since the melting point of generic non-ferrous metals are lower than steel. On the other hand, metal smelting facilities such as smelting furnaces, refining vessels, recycle

*1 西日本工場 岡山製造部 技術室 係長 Assistant Manager, Technical Sec., Okayama Plant, West Japan Works

*2 西日本工場 岡山製造部 技術室 室長 General Manager, Technical Sec., Okayama Plant, West Japan Works

*3 技術研究所 第1研究部 第2研究室 係長 Assistant Manager, Basic Study Sec., Research Dept. No.1, Research Center

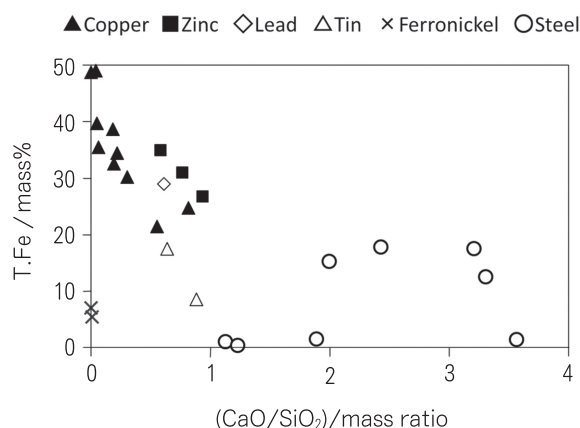


Fig.1 Characteristic of metal smelting slags.

んがを開発したので紹介する。

2. 非鉄精錬炉の現状と耐火物の具備特性

Fig.1に鉄鋼を含むさまざまな金属精錬炉から発生するスラグの組成を示す。非鉄精錬スラグの特徴としては、鉄鋼スラグよりも低塩基度である点があげられる。Fig.2にはさまざまな塩基度のスラグに対する Al_2O_3 と MgO の溶解度を模式図で示す。一般的に高塩基度のスラグに対しては Al_2O_3 が比較的溶解しやすく、低塩基度のスラグに対しては MgO が溶解しやすい傾向を示す。しかし前述の通り、非鉄精錬炉の場合はスラグ組成が低塩基度であるにも関わらず、塩基性れんが（マグクロれんが）が多用されている。耐食性の観点から必ずしも適切と言えないマグクロれんがが積極的に採用されている理由として、一つは比較的安価なクロム原料（クロム鉄鉱）を添加することによって耐食性改善が容易にできること。もう一つは鉄鋼よりも非鉄金属の融点が低く作業温度も低めであるため、精錬プロセスにおける耐火物の損耗速度も遅く、数ヶ月～数年のスパンで長期作業される。それゆえ耐火物の材質も過去の実績が重視され、新たな材質が積極的に試される機会が少なかったことがあげられる。

非鉄精錬炉向け耐火物に求められるもう一つの特性としては、メタルやスラグに対する耐浸潤性

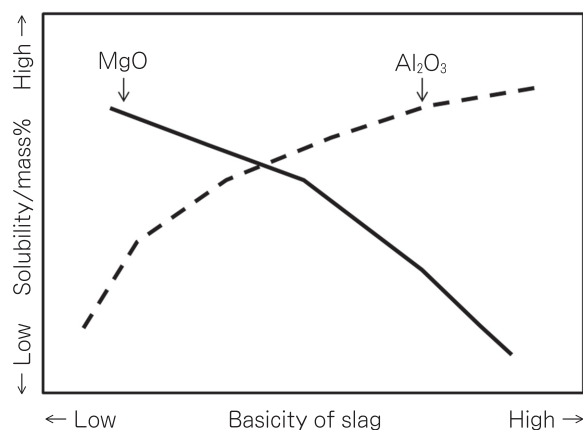


Fig.2 Relation between basicity of slag and solubility of brick.

furnaces, and so on, in which low melting point slag is formed, requires high refractoriness and high corrosion resistance refractories. For the purpose of improving refractory durability, burned magnesia-chrome bricks are generally applied. Recently, we improved unburned Al_2O_3 - Cr_2O_3 - MgO as an alternatives to magnesia-chrome bricks for non-ferrous metal smelting facilities. Because of its excellent corrosion resistance, excellent durability, which is superior to magnesia-chrome bricks, is expected.

2. Present Status of Non-ferrous Metal Smelting Facilities and Required Characteristics for Refractories

Figure 1 shows the chemical compositions of slags obtained from various metal smelting facilities including steel making equipment. The chemical compositions of slags in non-ferrous metal smelting vessels are characterized by low basicity. Figure 2 schematically shows the variation in the solubility of Al_2O_3 and MgO as a function of slag basicity. Generally speaking, Al_2O_3 is susceptible to dissolving in high basicity slag while MgO is susceptible to dissolving in low basicity slag. In spite of the higher solubility

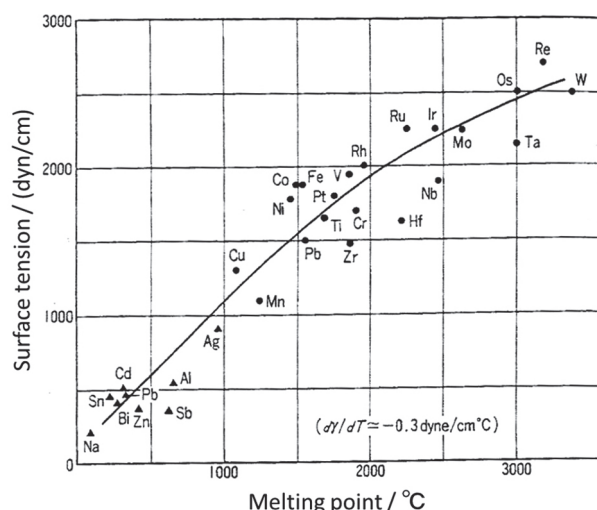


Fig.3 Surface tension of molten metal at melting point.¹⁾

がある。Fig.3にさまざまな金属の融点における表面張力を示す¹⁾。乾式精錬プロセスで製造される非鉄金属のほとんどは鉄鋼と比べて融点が高いと同時に表面張力も低い。この特徴のために、非鉄精錬炉で使用される耐火物は内部の微細な亀裂や気孔内に容易にメタルやスラグが浸潤しやすく、稼働中の剥離損傷の要因となる。一例として、Fig.4に銅精錬炉で使用されたダイレクトボンドマグクロレンガの切断面写真を示す。稼働面から広範囲にメタルが浸潤し、多くの亀裂を発生させている様子が確認できる。このような損傷を抑制するためには、より緻密で耐浸潤性の高い耐火物が好ましい。

また、マグクロレンガは水分との反応（スレーキング）を生じ、著しく脆化するリスクがある。スレーキングは直接水と触れた場合のみならず大気中の水蒸気との接触によっても引き起こされるためマグクロレンガは保管方法にも注意を払う必要があり、長期保管には向かない。しかし、多くの非鉄精錬炉は連続稼働期間が長いいため炉の補修によって余ったレンガは長期在庫として保管せざるを得ない場合が多く、スレーキングに関するトラブルも多い。この観点からもマグクロレンガに

of MgO in low basicity slag, magnesia-chrome bricks are commonly applied to non-ferrous metal smelting facilities as mentioned above. This theoretical inappropriateness is explainable by its affordable price and few trial opportunities. The chrome ore aggregate that is included in magnesia-chrome bricks as raw material, is inexpensive as a highly corrosion resistant aggregate. Thus, it is possible to improve the corrosion resistance with only a slight increase in price. In general, the wear rate of refractories for non-ferrous metal smelting facilities is much smaller than that of steel smelting facilities since the operating temperature is lower. Hence, the service life of the non-ferrous metal smelting facilities can be from several months to several years. This time duration is too long to take risks for trial of anew refractory material. As a result, the same bricks are selected repeatedly according to the empiricism.

Another characteristic of non-ferrous metal is its high susceptibility to infiltration. Figure 3 summarizes the surface tension and melting point of various metals¹⁾. Obviously, the surface tension of non-ferrous metals such as copper, zinc, and lead are lower than iron. Thus, refractories installed as working linings of non-ferrous metal smelting facilities tends to suffer from infiltration of metal and slag, resulting in peeling-off of the infiltrated layer, i.e., structural spalling. Figure 4 shows the cut section of a used magnesia-chrome brick obtained from a copper converter. Wide range infiltration of copper and cracking were confirmed. In order to inhibit the damage, high infiltration resistance dense bricks are favorable.

In addition, hydration of MgO and resulting volume increase induces serious degradation of magnesia-chrome bricks. It is so-called slaking. Since slaking occurs not only by contact with water but also by being exposed to humid air,

代わりうるスレーキングを生じない材質が求められている。

3. 不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れんがの特徴

上記に示した特性に合致し、非鉄精錬炉でマグクロれんが以上に高耐用が期待できる新規材質として、不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れんが（以下開発品と称す）を開発した。代表的な材質の品質表をTable 1に示す。この開発品を開発・製造する上では溶鋼鍋等の各種製鋼炉で実績のあるALTIMA

magnesia-chrome bricks have to be stored with great care. However, in view of vessel repair, preparation of extra bricks is necessary. Therefore, because of the long service life of the vessels, the remaining bricks have to be stored for a long time duration, resulting in slaking trouble. Hence, alternative materials without slaking risk are necessary.

3. Characteristics of Unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Brick

As an alternative of magnesia-chrome bricks for non-ferrous metal smelting facilities, we developed an unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ brick (hereafter referred to as developed brick). Table 1 shows the typical properties of the developed bricks. These bricks were developed with ALTIMA technology as a base. ALTIMA is an unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ brick that shows excellent corrosion resistance as well as infiltration resistance. Moreover, ALTIMA exhibits unique mechanical properties such as appropriate thermal expansion and creep deformation behaviors. According to its desirable properties, ALTIMA has been applied for many steel smelting facilities such as the steel ladle²⁾⁻⁴⁾. Further improvement in the corrosion resistance of the developed bricks were obtained by adding a suitable amount of chromia to ALTIMA. Thus, ALTIMA manufacturing technology was also applied to the developed bricks. The developed

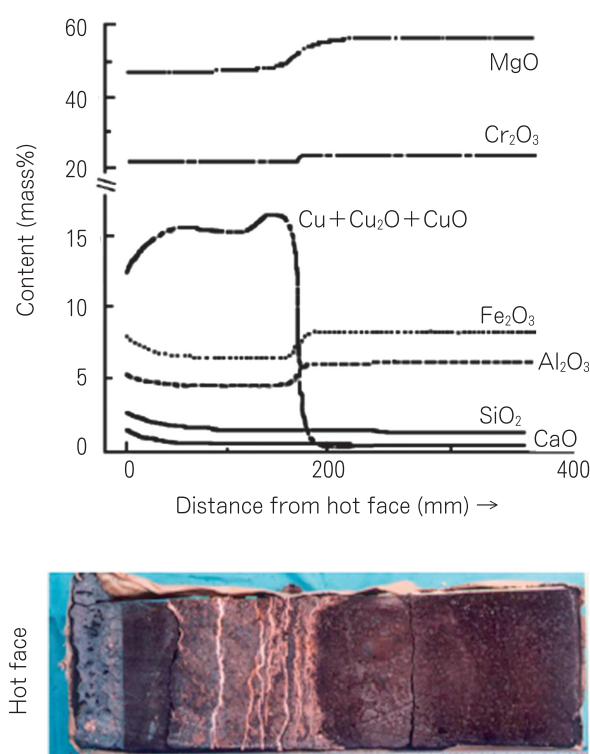


Fig.4 Cross section of direct-bond $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ brick after used for a copper refining furnace.

Table 1 Typical properties of unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bricks

Brand		ALM-F017	ALM-F018	ALM-F019	ALM-F020
Apparent porosity /%		10.5	10.2	12.5	13.7
Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		3.28	3.32	3.33	3.34
Cold crushing strength /MPa		40	40	40	30
Chemical composition /mass%	Al_2O_3	83	78	68	58
	MgO	7	7	7	7
	Cr_2O_3	5	10	20	30

の製造技術を利用している。ALTIMAとは過去の報文²⁾⁻⁴⁾にも記されている通り、耐食性とスラグ浸潤性に優れた不焼成れんがであるが、当開発品はALTIMAに Cr_2O_3 を添加することでさらに耐食性を改善したれんがである。この開発品が非鉄精錬炉において特に適している根拠を以下に記す。

- ①非鉄精錬炉から生じる低塩基スラグに対しては、 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系材質よりも $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系材質の方が溶融しにくく、より高い耐食性を示す。
- ②開発品は一般的なマグクロれんがと同等以下の低気孔率であり、メタルやスラグに対する耐浸潤性にも優れる。
- ③ MgO と Al_2O_3 を別々に添加した不焼成れんがであるため、使用中の受熱でスピネル (MgAl_2O_4) を生成して体積膨張すると同時に適度なクリープ特性を示す。実炉の拘束条件下ではこの体積膨張によって材料自体が緻密化し、耐食性と耐浸潤性がさらに向上する。
- ④不焼成であるために製造にかかるリードタイムが短く、より短納期での製造対応が可能である。
- ⑤ MgO の添加量が少量であり、スレーキングによる脆化や亀裂を生じない。

4. 非鉄精錬スラグによる侵食試験

Fig.5およびFig.6には開発品と一般的なマグクロれんが、スピネルれんがの耐食性を比較した結果を示す。スラグ組成は一般的な非鉄金属精錬スラグの成分を模して【 SiO_2 : 27%, Al_2O_3 : 10%, Fe_2O_3 : 40%, CaO : 22%】の合成スラグとし、試験温度/保持時間 = 1600℃/5hとしている。比較するれんがは(1)ALM-F018 ($\text{Cr}_2\text{O}_3=10\%$)、(2)ALM-F019 ($\text{Cr}_2\text{O}_3=20\%$)、(3)製鋼用 MgO -スピネルれんが、(4)ダイレクトボンドマグクロれんが ($\text{Cr}_2\text{O}_3=13\%$)、(5)リボンドマグクロれんが ($\text{Cr}_2\text{O}_3=30\%$) の5種とした。

開発品も、従来の焼成れんがも、添加された Cr_2O_3 が多いほど耐食性がより改善される傾向が確認された。さらに、ALM-F019に関してはリボ

bricks are considered to be suitable particularly for non-ferrous metal refining vessel. The reasons are as follows.

- ① $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ materials show superior corrosion resistance to low basicity slag than $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ materials because of low solubility.
- ②The developed bricks show lower porosities than magnesia-chrome bricks, resulting in superior infiltration resistance.
- ③The developed bricks maintain the desirable mechanical properties of ALTIMA such as appropriate thermal expansion and creep deformation behaviors induced by in-situ spinel (MgAl_2O_4) forming reaction caused by heat from molten metal. Thanks to these unique properties, the developed materials are densified under a restraint condition, resulting in further improvement of corrosion resistance and infiltration resistance.
- ④Delivery time is short due to unburned manufacturing process.
- ⑤No embrittlement and/or cracking induced by slaking occurs according to the fine turned amount of MgO .

4. Evaluation of Slag Corrosion Resistance

The corrosion resistances of five bricks were evaluated experimentally. The evaluated bricks were, (1) the developed brick containing 10% Cr_2O_3 (ALM-F018), (2) the developed brick containing 20% Cr_2O_3 (ALM-F019), (3) MgO -Spinel brick for steel making, (4) direct-bonded magnesia-chrome brick containing 13% Cr_2O_3 , and (5) rebonded magnesia-chrome brick containing 30% Cr_2O_3 . Slag for the corrosion test was obtained by mixing industrially available powders, in which target chemical compositions were equivalent of general non-ferrous metal refining slag, such as; SiO_2 : 27%- Al_2O_3 : 10%- Fe_2O_3 : 40%- CaO : 22%. The corrosion test was

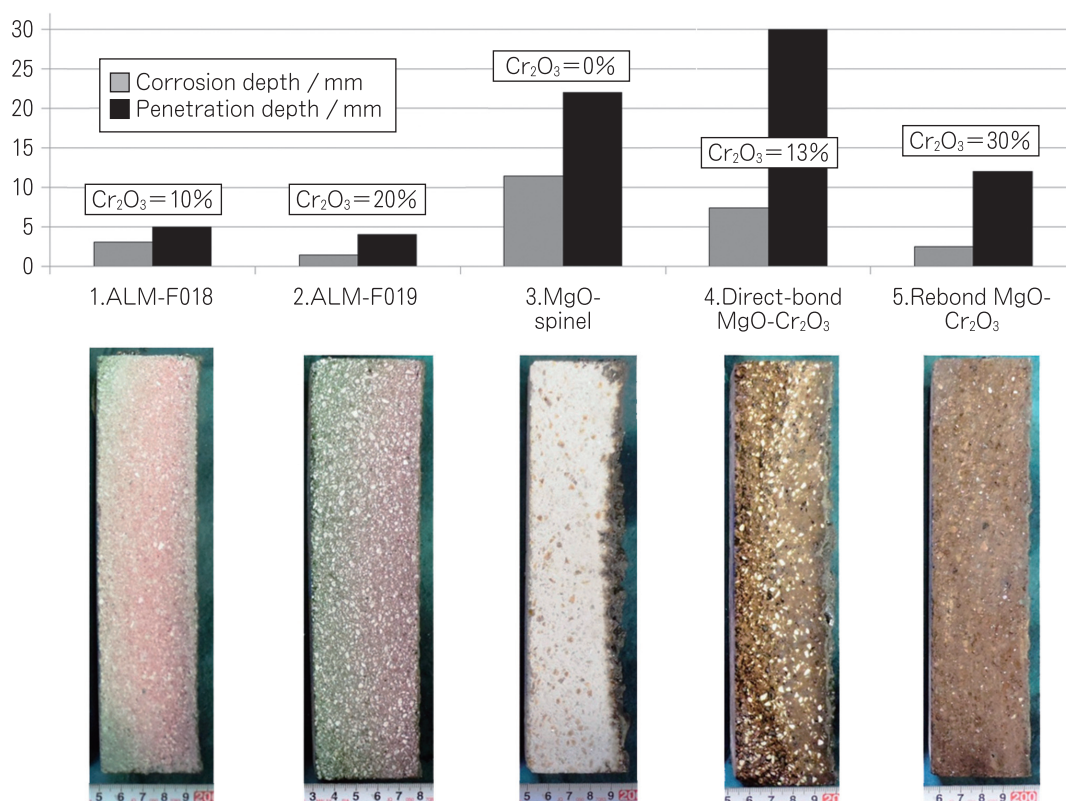


Fig.5 Result of corrosion test.

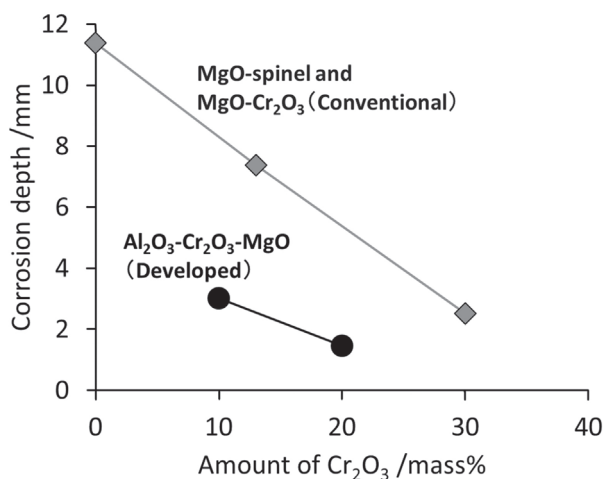
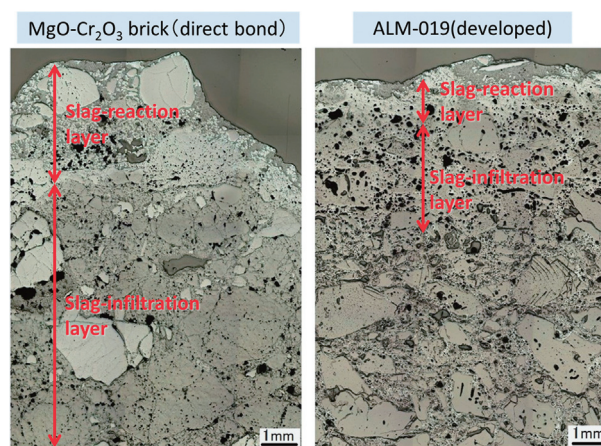
Fig.6 Influence of Cr_2O_3 content on corrosion depth.

Fig.7 Microstructure of bricks after corrosion test.

ンドマグクロレンがをも凌駕する耐食性と耐スラグ浸潤性を示すことが確認された。

Fig.7には侵食試験を実施した後のれんがサンプルの稼働面付近を顕微鏡で観察した結果を示す。いずれのれんがもスラグとの反応や浸潤が確認されるも、開発品の方が反応層と浸潤層の厚み

carried out at 1600°C for 5 hours. The results are shown in Figs.5 and 6. As is clearly shown in Fig.6, the addition of Cr_2O_3 improves corrosion resistance and the developed bricks show better corrosion resistance than the conventional bricks. Particularly, corrosion resistance and

が大幅に抑制されていることが確認された。

5. まとめ

一般的な非鉄精錬スラグに対して、新規開発した不焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ れんがはマグクロレンが以上に良好な耐食性および耐浸潤性を示すことを紹介した。この開発品が耐用以外に優れている点としては、不焼成れんがであるために製造にかかるリードタイムが短く、短納期での製造対応が可能である。また、スレーキングを生じるリスクも大幅に低減されているため長期保管が可能であり、より柔軟な製造対応を可能としている。

infiltration resistance of ALM-F019 are superior to rebonded-magnesia chrome brick.

As is obvious in Fig.7, which compares the microstructures of post-corrosion test bricks in the vicinity of the corroded surface, the developed brick shows much thinner reaction and infiltration layers.

5. Conclusion

The newly developed unburned $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ brick showed superior corrosion resistance as well as infiltration resistance compared to magnesia-chrome brick. Adding to the excellent durability, high flexibility in delivery is expected because of short manufacturing time due to the unburned process and long time storage stability resulting from the slaking-free raw material balance.

References

- 1) S. Minowa : Ceramics, 10 [8] 551-557 (1975).
- 2) T. Gotoh, E. Iida, H. Tada, H. Tomiya : Shinagawa Technical Report, 50 71-74, (2007).
- 3) H. Tomiya, H. Tada, E. Iida : Shinagawa Technical Report, 51 63-70, (2007).
- 4) N. Doi, H. Tomiya, A. Iida : Shinagawa Technical Report, 59 101-109, (2016).