

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

コークス炉用耐火物における最近の取り組み
～炭化室炉底補修材の開発とドアブロックの
リサイクル技術の確立～

Recent Approaches in Coke Oven Refractories
～ Development of Sole Repair Material and Establishment
of Recycling Technology for Door Block ～

西 口 英 邦
Hidekuni NISHIGUCHI

西 田 茂 史
Shigehumi NISHIDA

品川技報

コークス炉用耐火物における最近の取り組み ～炭化室炉底補修材の開発とドアブロックのリサイクル技術の確立～

Recent Approaches in Coke Oven Refractories ～Development of Sole Repair Material and Establishment of Recycling Technology for Door Block～

西 口 英 邦^{*1}
Hidekuni NISHIGUCHI

西 田 茂 史^{*2}
Shigehumi NISHIDA

要 旨

コークス炉用耐火物に関する最近の2件の取り組みについて報告する。1件目は炭化室炉底補修材で、開発品は熱膨張率が珪石れんがに近く耐剥離性に優れ、かつ強度が高く耐摩耗性に優れる。2件目はドアブロックのリサイクルで、リサイクル原料を添加しても品質に問題はなく、実炉で順調に使用されている。

Abstract

Two recent developments in coke oven refractories are introduced. In the first place, the development of a sole also referred to as hearth repair material is introduced. This material has excellent peeling resistance due to similar thermal expansion to that of a silica brick, as well as superior abrasion resistance due to high strength. In the second place, the recycling of refractory door blocks is introduced. Recycled materials added to the door block scarcely deteriorate the quality of the door block and the door block has successfully been used in service.

1. 緒言

当社は、コークス炉用耐火物の開発・改良に継続的に取り組んできた。本報では、最近行った、炭化室炉底補修材の開発とドアブロックのリサイクル技術の確立について示す。

2. 炭化室炉底補修材

コークスの生産効率低下につながる操業トラブルの一つに「押し詰まり」がある。「押し詰まり」は、炭化室の両端にあるドアを外してコークスを

1. Introduction

We have continually been engaged with the development and improvement of coke oven refractories. In this article, recent development of sole also referred to as hearth repair material for the coking chamber and establishment of recycling technology for the door blocks are introduced.

^{*1} 技術研究所 第2研究部 第2研究室 主任研究員 Assistant Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center.

^{*2} 技術研究所 第2研究部 第2研究室 室長 General Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center

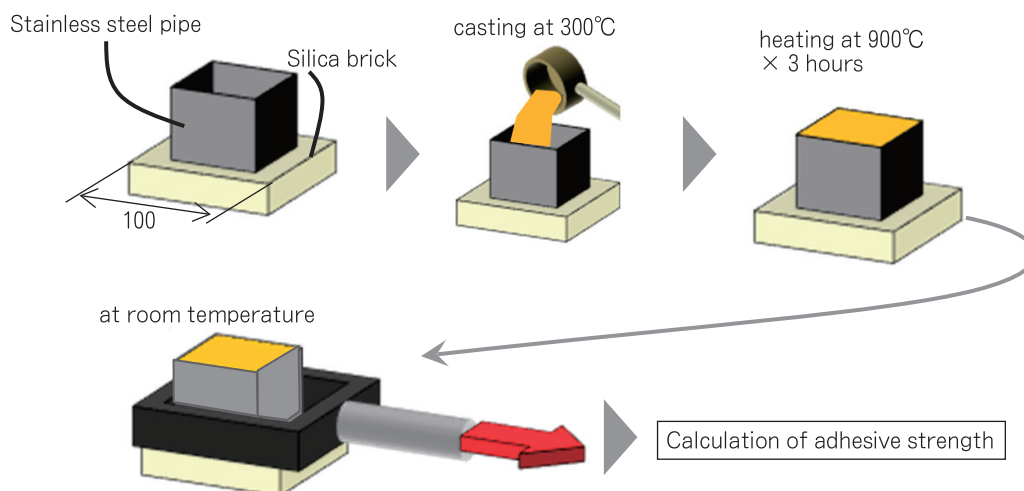


Fig.1 Schematic diagram of adhesion evaluation.

押し出す際に押し出せなくなる現象で、損傷した炉底の凸凹が影響していると考えられている。特に、窯口付近の炉底部の珪石れんがは300℃程度まで温度が下がるため損傷が激しく、炉底の平滑化が求められている。そこで、珪石れんがに対する接着特性に優れた炉底補修材FRX-K85-D1を開発した。FRX-K85-D1は粉末状の製品で、現場で水と混練して流し込んだり、混練物をポリ袋に入れて投げ込んだりして使用する。FRX-K85-D1は、組成を珪石れんがに近似させることで熱膨張特性を珪石れんがに近づけ、一方で高強度化を図ったもので温度変動に起因する剥離とコークス押し出し時の摩耗の低減を図ったものである。

Fig.1に接着特性の評価手順を示す。SUS製のパイプを珪石れんがの上に配置し、300℃で枠内に材料を鋳込み、900℃で3hの熱処理を行った後、加熱炉の中で徐冷して接着強度測定の供試料とした。この試片にせん断荷重をかけて剥がれた際の荷重と接着面積から接着強度を算出した。Table 1に開発材FRX-K85-D1と従来材SCOAT-A29の品質比較を示す。SCOAT-A29は降温終了時に剥離したことにに対し、FRX-K85-D1は900℃から常温への温度変化があったにも関わらず、高い接着強度を示した。これは、FRX-K85-D1が珪石れんがに近い膨張特性を有してい

2. Sole Repair Material for Coking Chamber

The trouble in operation called “push clogging” lowers productivity since it disables coke discharging. Excessive surface roughness of the sole is considered to be one of the causes of push clogging. In particular, the sole bricks at the end flues of the coking chamber are cooled below 300℃, resulting in severe damage which increases surface roughness. Thus, in order to reduce the roughness of the sole by suitable repair, we developed sole repair material FRX-K85-D1, which has excellent adhesion to silica bricks. FRX-K85-D1 is a powdery product that is installed after mixing with an adequate amount of water. The mixture is installed by casting. When the repairing position is too far to cast directly, it is possible to deliver the mixture by throwing the mixture-poured plastic bag. FRX-K85-D1 is designed to reduce peeling caused by temperature change by approximating the thermal expansion to that of silica bricks. Additionally, mechanical abrasion caused by coke discharging is reduced by improving strength.

Adhesion evaluation was carried out for newly developed FRX-K85-D1 and conventional SCOAT-A29. Fig.1 is a schematic diagram of

Table 1 Properties of sole repair material

Properties	Brand name	FRX-K85-D1	SCOAT-A29
Chemical composition (mass%)	SiO ₂	86	17
	Al ₂ O ₃	1.6	78
Adhesive strength at room temperature (MPa)	900°C-3h	1.0	Detached
Bulk density (g・cm ⁻³)	900°C-3h	1.47	2.10
Cold crushing strength (MPa)	900°C-3h	44	6.4

たためと考えられる。また高強度であることから耐摩耗性にも優れ、押し詰まりの低減や補修頻度の低減による生産効率の向上が期待できる。

3. 使用後ドアブロックのリサイクル技術

近年では環境問題への関心の高まりから使用後耐火物のリサイクルが求められている。コークス炉で使用されている大型形状のドアブロックは、1つのコークス炉に対し年間で100t程度の廃棄物が発生すると推定される。この多量に発生する使用後ドアブロックの有効利用を模索し、リサイクル技術の確立に取り組んだ。

コークス炉では石炭の乾留時に発生するタールピッチガスを回収して有機化学工業原料として利用されるが、一部はドアブロックに浸透する。使用後ドアブロックは浸炭が少ない状態で回収されることもあるが、大半は激しく浸炭した状態で回収される。そのためリサイクル原料として利用した際に、製品品質のばらつきが大きくなる可能性が考えられた。一方で、使用後ドアブロックの調査¹⁾から、ドアブロックの組織や成分はピッチの侵入以外に大きな変化はなく、浸炭したドアブロックをリサイクルできる可能性がある。

そこで、リサイクル原料を浸炭部と未浸炭部に分別しブロックに添加、品質とスポーリング特性をリサイクル原料無添加品と比較した。Fig.2に曲げ強度、Fig.3に曲げ強度/動弾性率比 (S/E) を示す。浸炭および未浸炭リサイクル原料適用品は、

adhesion evaluation. A mixture of the repairing material and water was poured into a short stainless steel pipe placed on a silica brick heated at 300°C, followed by heating at 900°C for 3 hours in an electric furnace. The specimens were subsequently cooled naturally in an electric furnace. Then they were taken out from the furnace and a shear load was imposed to the repair material-filled pipes with continuous load measurement. The adhesive strength was determined by dividing the maximum load by adhesion area. Table 1 summarizes the evaluation results and the general properties of each material. While SCOAT-A29 detached according to the temperature change between 900°C and room temperature, FRX-K85-D1 showed high adhesive strength, which is considered attributable to it having a similar thermal expansion to the silica brick. Coupled with high adhesive strength and superior abrasion resistance due to high strength, improvement in productivity according to the reduction of push clogging and repair frequency is expected.

3. Recycling of Door Block

In recent years, environmental issues have attracted a lot of attention. Recycling of used refractories is one of the options from perspective of reducing the environmental load. It is estimated that the large door blocks attached to coke ovens generate about 100t of waste per coke oven annually. Thus, we pursued the effective utilization of the used door blocks and established a door block recycling technique.

Coal tar pitch gas generated in the coking process is used as a raw material for organic chemical industries. Meanwhile, some of the gas penetrates into the pores of the door block. Although some door blocks are not prone to carburization, almost all door blocks carburize severely. For that reason, it was expected that

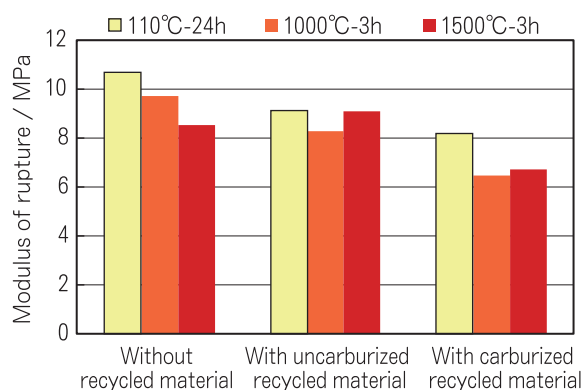


Fig.2 Modulus of ruptures of door block.

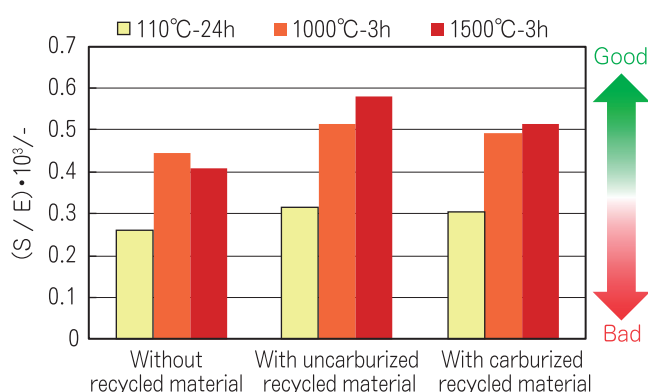


Fig.3 Modulus of rupture / dynamic elasticity ratios of door block.

utilization of recycled material deteriorates the quality of the products. Whereas, according to a used door block investigation that confirmed a sound microstructure and chemistry except for coal tar pitch penetration¹⁾, it was assumable that carburized door block can be recycled without serious deterioration in the quality of the products.

Hence, we evaluated the influences of the recycled materials on block quality deterioration experimentally by comparison of spalling resistance and general properties among the following three blocks; a block without recycled material, a block with non-carburized recycled material and a block with carburized recycled material. Fig.2 and Fig.3 show the modulus of rupture (S) and ratio of modulus of rupture / dynamic modulus of elasticity (S/E) of each specimen, respectively. While two recycled material-including blocks exhibited slightly lower S, the S/E of them was higher. Fig.4 shows the result of the spalling test. There were

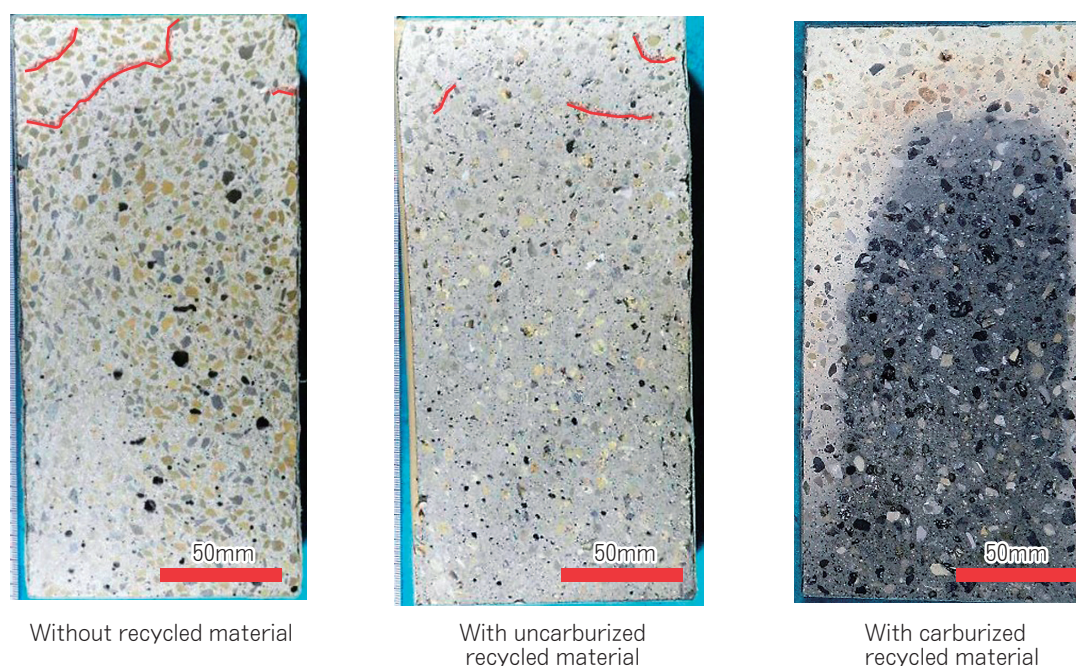


Fig.4 Cross sections of specimen after spalling test.
(heating at 1200°C-30min ⇔ cooling in the air-30min /10cycles)

若干の強度低下は認められたものの、S/Eは高い数値を示した。Fig.4にスポーリング試験結果を示す。浸炭および未浸炭リサイクル原料適用品はベースに対して亀裂発生が軽微で優れた熱スポーリング特性を有した。

これらリサイクル原料を添加したドアブロックを実機に適用し、使用開始から2年以上が経過した現在も、浸炭および未浸炭リサイクル原料適用品は問題なく使用されている。

4. まとめ

本報ではコークス炉炭化室炉底補修材として優れた接着特性をもつ開発製品と、ドアブロックのリサイクル技術を紹介した。炭化室炉底補修材は珪石れんがに近い膨張特性と高い強度を示し、耐剥離性と耐摩耗性に優れた補修材質である。ドアブロックリサイクル原料を添加したドアブロックは実機で問題なく使用されている。今後も、材質開発やリサイクルの推進により、課題解決に貢献していきたい。

few cracks in the blocks containing carburized and non-carburized recycled material and they showed superior thermal shock resistance compared to the block without recycled material.

Two years has passed since the two blocks which contains carburized and non-carburized recycled material each other installed on the coke oven. They are also still in service without any problems.

4. Conclusion

In this article, the developed product, which has an excellent adhesive property when used as a sole also referred to as hearth repair material, and recycling technology for the door block were introduced. The sole repair material has a thermal expansion close to that of silica bricks as well as high strength, resulting in peeling and abrasion resistance. The door block which contains recycled door block material has been in service without any problems. We will continue to contribute to solving problems by improving the development of materials and recycling.

Reference

- 1) H. Nishiguchi, K. Sakawa, K. Yamashita and M. Iida: Proc. of UNITECR 2015, No.65 (2015).