

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

## セメント産業におけるBestDrying® キャストブルソリューション

### BestDrying® Castable Solutions for The Cement Industry

Riccardo A. M. MONTUORI

José R. FERNANDES

Daelson U. da SILVA

Vladnilson P. de S. RAMOS



## 報文／REPORT

## セメント産業におけるBestDrying®キャストブルソリューション

## BestDrying® Castable Solutions for The Cement Industry

Riccardo A. M. MONTUORI<sup>\*1</sup>José R. FERNANDES<sup>\*2</sup>Daelson U. da SILVA<sup>\*2</sup>Vladnilson P. de S. RAMOS<sup>\*3</sup>

## 要 旨

耐火キャストブルは、原料の高速流動、代替燃料の使用によるアルカリ、硫黄、塩素の耐火物組織への浸透、温度変動などの厳しい操業条件に直面しているセメントロータリーキルンの様々な部位で重要な役割を果たしている。更に、このような不定形耐火物の乾燥工程はエネルギーを大量に消費するが、BestDrying®技術により、乾燥時間の短縮によるセメントロータリーキルンの迅速な運転再開が可能で、大幅なエネルギー節約と生産性向上が期待できる。本研究では、セメントロータリーキルン用に開発中のBestDrying®キャストブルについて、その優れた乾燥性の原因となる物理化学的特性の評価に焦点を当てた実験結果を紹介し、更に、セメントロータリーキルンでの運転条件をシミュレートした試験についても考察し、厳しい産業シナリオにおけるBestDrying®キャストブルの有効性と耐久性を報告する。

## Abstract

Refractory castables are crucial in various regions of cement rotary kilns, facing severe operational conditions such as high-speed raw material flow, the use of alternative fuels resulting in alkali, sulfur and chlorine infiltration into the refractory lining, and temperature fluctuations. Moreover, the drying step of such monolithic refractories is energy-intensive; however, BestDrying technology enables significant energy savings and increased productivity due to faster drying curves, allowing kilns to resume operation quickly. In this context, this study presents experimental results of BestDrying castables under development for cement rotary kilns, focusing on the assessment of the physico-chemical properties responsible for their superior drying performance. Additionally, tests simulating operational conditions in cement kilns are discussed, highlighting the potential effectiveness and durability of BestDrying castables in challenging industrial scenarios.

## 1. 緒言

パリ協定<sup>1)</sup>によれば、産業革命以前の水準と比較して地球温暖化を+1.5℃に抑えるには、2030年までに温室効果ガスの排出量を43%削減する必要があり、世界的に気候変動への対応が高まっている。高温に晒される機器を保護するために広く使用されている耐火物は、セメント生産を含

## 1. Introduction

Global industry is under growing pressure to combat climate change. According to the Paris Agreement<sup>1)</sup>, limiting global warming to +1.5 °C compared to pre-industrial levels requires a 43 % reduction in greenhouse gas emissions by 2030.

<sup>\*1</sup> Researcher, Technical Department, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

<sup>\*2</sup> R&D technician, Technical Department, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

<sup>\*3</sup> Technical Manager, Technical Department, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

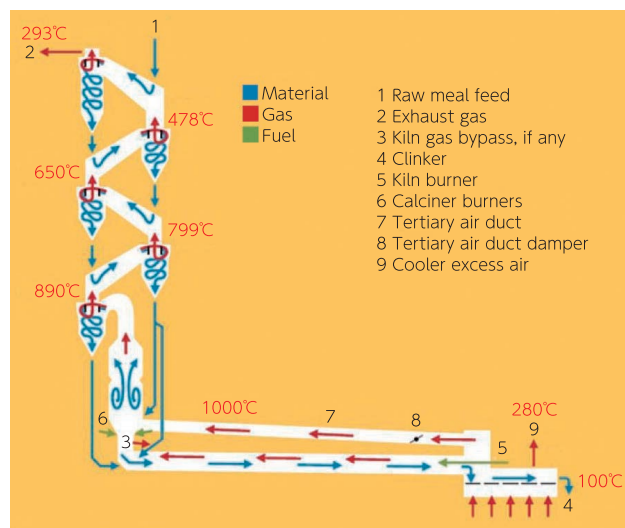


Fig. 1 Schematic illustration of a cement rotary kiln and its ancillary equipment. Adapted from [2].

幅広い製造活動における工業プロセスの効率を高めるために不可欠である。

定形耐火物も不定形耐火物も、セメントロータリーキルンとその付属設備 (Fig.1), すなわちサイクロンプレヒーター, 焼成炉, スモークボックス, 三次空気ダクト, 冷却器において, 重要な役割を果たしており, 中でもキャストابلは広範囲に使用されている。これらのシステムは, 温度変動, 原料の高速流動による摩耗, 反応性の高いガスへの曝露など, 耐火物にとって過酷な操業条件で運転される。また, セメントプラントごとにキルンの大きさ, 燃料の種類, 運用方法が異なるため, 固有の耐火物は存在せず, 各プラントの固有のニーズに合わせて変更する必要がある。ただし, 一般的な操業上の制約は, 耐火物の開発と選択の指標となる<sup>2)</sup>。

セメントロータリーキルンの各部位に要求される耐火物は, それぞれが直面する特定の操業条件によって異なる。サイクロンプレヒーターでは, 耐火物はアルカリ, 塩化物, 硫黄酸化物に晒されるため, それらとの化学反応しにくい特性が求められる。また同時に耐火物表面のコーティングと呼ばれる被覆層の形成に対する耐性も必要である。下段のサイクロンほど, 高温の排ガスが送り込まれるため, 高い耐火性と強度が求められる。サイクロンの下段に位置する仮焼炉, ライザーダクト, キルン入口では, アルカリ浸透が大きく影響を及ぼし, 600~700℃の温度で凝縮と体積膨張によって耐火物の深刻な損傷につながる。アルミナ

Refractory materials, extensively used to protect equipment subject to high temperatures, are essential in enhancing the efficiency of industrial processes across a wide range of manufacturing activities, including cement production.

Both shaped and monolithic refractories play a crucial role in cement rotary kilns and their ancillary equipment (Fig. 1) - cyclone preheater, calciner, smoke box, tertiary air duct, and cooler, where castables are extensively used. These systems operate under severe conditions, including temperature fluctuations, abrasion from high-speed raw meal flow, and exposure to aggressive gases. Given the variation in kiln sizes, fuel types, and operational practices across cement plants, there is no unique refractory solution. Instead, refractories should be custom-selected to meet the specific needs of each plant. However, universal operational constraints can provide useful guidelines for refractory development and selection<sup>2)</sup>.

Refractory requirements for each region of a cement kiln vary based on the specific operational conditions faced by each of them. In the cyclone preheater, refractories must withstand chemical attacks from alkalis, chloride, and sulfur oxides, while also being resistant to surface buildup (coating formation). As temperature increases, particularly in the lower cyclones, refractories with high refractoriness and strength become crucial. In areas like the lower cyclone stages, riser ducts, and kiln inlets, alkali penetration poses a significant threat, often leading to severe damage to refractory linings due to condensation and successive volume expansion at temperatures between 600–700 °C. Dense aluminosilicate refractories with 40–50 % alumina content, low porosity, and high alkali resistance are recommended, with the addition of silicon carbide (SiC) or zircon to reduce coating formation and mitigate chemical attack by forming a protective glassy layer on the surface. The calciner operates under even more demanding conditions, with higher temperatures and more aggressive chemical attack, due to increasing use of alternative fuels, such as tires, plastics, meat meal, urban waste, etc. Refractories in this region must not only resist gas infiltration but also endure thermal shock and high abrasion from high-velocity gases filled with dust entering through the tertiary air duct.

含有量が40～50%, 低気孔率, 高耐アルカリ性を備えた緻密質アルミノ珪酸塩耐火物が推奨され, 炭化珪素またはジルコンを添加することで, コーティングの形成を抑え, 表面に保護ガラス層を形成して化学反応による損傷を緩和することが可能である。焼成炉ではタイヤ, プラスチック, 肉粉, 都市廃棄物などの代替燃料の使用増加により, より高温でより反応性の高いガスの影響を受け, より過酷な操業条件で運転される。この部位に使用される耐火物は, ガスの侵入に耐えるだけでなく, 三次空気ダクトから侵入するダストを含んだ高速ガスによる熱衝撃や摩耗にも耐えなければならない。最も過酷な条件である焼成帯では, 機器の耐用年数を延ばすために緻密質煉瓦や低セメント質キャスタブルが使用される。最後に, 約1200℃のクリンカーが約100℃まで冷却される冷却器に使用される耐火物には, 高い耐火性, 耐摩耗性および耐熱衝撃性が求められる<sup>2,3)</sup>。

これら全ての要件を満たしつつ, 優れた乾燥性を有するキャスタブルを開発することは大きな意味がある。BestDrying®は, 前述の厳しい条件に加え, 短時間での乾燥が可能であり, 燃料消費量を削減し, 生産性を向上させる可能性を秘めている。この課題に取り組むには, 乾燥現象を理解することが不可欠である。乾燥とは, 圧力, 濃度, 温度の勾配によって物質から水分を除去する現象であり, 緻密質キャスタブルでは, 水はマトリックスの開気孔と, マトリックスと骨材の間の浸透性界面から放出される。カルシウムアルミネートセメント(CAC)などの水硬性バインダーを含む配合の場合, 乾燥プロセスは通常600℃まで行われ, (i)蒸発, (ii)沸騰, (iii)脱水の3つの段階で構成される。自由水(蒸発または沸騰中に除去される)と化学的に結合した水(水和物)の比率は, 混合中に追加される液体の総量, およびバインダーの種類と含有量によって異なる。蒸発は100℃以下で起こるが, この温度に達すると沸騰が始まり, 蒸発に比べて質量損失が速くなる。この段階は, 剥離の危険性が著しく高まるため, 乾燥プロセスにおいて特に重要である。材料内部に蒸気が発生すると, 加圧された蒸気が蓄積し, キャスタブルの強度を超える内部応力が発生する可能性がある<sup>4)</sup>。従って, セメントロータリーキルン内で乾燥しやすいという利点と化学的に優れた性能の利点を効果的に組み合わせたバインダーシステムの必要性が明らかになった。もともと製鉄向けに開発された耐火キャスタブル用のBestDrying®技術は汎用性を増し, 現在では世界の耐火物消費量の約15%を占めるセメント産業での

For the smoke chamber, which faces the harshest conditions - temperatures near 1300 °C, anchor corrosion, and heavy coating formation - dense bricks or low cement castables with low permeability are often used to extend the equipment's service life. Finally, in the cooler, where clinker enters at around 1200 °C and cools to approximately 100 °C, refractories require high refractoriness, abrasion and thermal shock resistance<sup>2,3)</sup>.

Developing a castable that meets all these requirements while demonstrating superior drying performance presents a significant challenge. This is where BestDrying® comes into play. Designed to withstand the harsh conditions described and enable faster drying and heating curves, BestDrying® has the potential to reduce fuel consumption and increase productivity. To address this challenge, understanding the drying phenomenon is vital. Drying involves the removal of water from a material, driven by gradients of pressure, concentration, and/or temperature. In dense castables, water is primarily released through the open porosity of the matrix and the permeable interfaces between the matrix and aggregates. For formulations containing hydraulic binders, such as calcium aluminate cement (CAC), the drying process typically occurs up to 600 °C and consists of three stages: (i) evaporation, (ii) ebullition, and (iii) dehydration. The ratio of free water (removed during evaporation or ebullition) to chemically bonded water (hydrates) depends on the total liquid added during mixing, as well as the binder type and content. Evaporation occurs below 100 °C; however, once this temperature is reached, ebullition begins, resulting in a more rapid mass loss compared to evaporation. This stage is particularly critical in the drying process, as it significantly increases the risk of spalling. As vapor forms within the material, pressurized steam builds up, creating internal stresses that may exceed the strength of the castable<sup>4)</sup>. Thus, the need for a binder system that effectively combines the advantages of easy drying with robust performance in cement kilns becomes evident. Originally developed for application in ironmaking, BestDrying® technology for refractory castables has gained versatility and is now being adapted for use in the cement industry, which accounts for approximately 15 % of global refractory consumption<sup>5)</sup>.

使用にも適応されている<sup>5)</sup>。

この研究は、BestDrying®技術を製鉄以外の用途に応用する最初の段階であり、これらBestDrying®キャストブルの物理的特性を評価し、急速加熱条件下での性能に関する知見を得る目的としている。また、重要な材料特性に関して、セメント産業向けの従来キャストブルとBestDrying®キャストブルを比較した実験結果を示し、BestDrying®キャストブルがセメント生産工場でエネルギー使用量とCO<sub>2</sub>排出量を削減し、優れた性能をどのように提供できるかについて述べた。

## 2. 材料と実験方法

この研究では、セメントキルン向けのBestDrying®キャストブルについて検討した。Table 1に、セメントキルンの各部位を想定したBestDrying®キャストブルの配合を示す。BestDrying®キャストブルは、バインダーシステムや添加剤を含め、同じマトリックスを共有し、セメントキルンでの適用部位に応じて粗粒と中粒の組み合わせを変更している。また、乾燥挙動と物理的特性の比較のため、従来のコロイダルシリカキャストブル(CSB)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-34.5% SiCもあわせて評価した。

This work – which represents an initial stage in the transfer of BestDrying® technology to further applications beyond ironmaking – aims to assessing the physical properties of these castables, providing insights into its performance under rapid heating conditions. Experimental results comparing BestDrying® with a conventional castable for cement industry are also presented, especially in terms of key material properties. The objective is to demonstrate how BestDrying® could provide great performance while offering increased efficiency, with lower energy usage and CO<sub>2</sub> emissions in cement production plants.

## 2. Materials and Methods

A set of BestDrying® castables was studied in this work. The castables share the same matrix, including the binder system and additives. However, they differ in the large and medium-sized grains according to their intended application region in the cement kiln, as detailed in Table 1. A conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-34.5 % SiC colloidal silica-bonded (CSB) castable was also evaluated, for comparison of drying behavior and physical properties.

Table 1 BestDrying® castable formulations for each part of a cement kiln

| Castable                                 | CP-10S             | CP-30S | PC-0S     | PC-10S | PC-30S | CO-30S |
|------------------------------------------|--------------------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| Design to application in                 | Cyclone preheater  |        | Calcliner |        |        | Cooler |
| Silicon carbide<br>(3.35 – 0.50 mm)      | 10%                | 31%    | —         | 10%    | 31%    | 31%    |
| Fused mullite<br>(2.00 – 0.425 mm)       | —                  | —      | —         | —      | —      | 4%     |
| Calcined alumino-silicate<br>(< 4.75 mm) | 54%                | 33%    | 18%       | 18%    | 18%    | 22%    |
| Calcined bauxite<br>(3.35 – 0.50 mm)     | —                  | —      | 29%       | 29%    | 8%     | —      |
| White fused alumina<br>(< 1.00 mm)       | 10%                | 10%    | 28%       | 18%    | 18%    | 18%    |
| Calcined alumina<br>(< 0.045 mm)         | 21%                | 21%    | 21%       | 21%    | 21%    | 21%    |
| Silica fume                              | 4%                 | 4%     | 4%        | 4%     | 4%     | 4%     |
| Additives                                | 1%                 | 1%     | 1%        | 1%     | 1%     | 1%     |
| Binder system                            | BestDrying® binder |        |           |        |        |        |

## 2. 1 爆裂試験

爆裂試験は、BestDrying®キャストブルおよび従来のコロイダルシリカキャストブルの全てに対して実施した。試験片は、円筒形のφ100×100mmのPVC製の鋳型に鋳込み、ビニール袋に入れて密閉し、自由水の損失を防止した。硬化時間を記録し、キャストブルが硬化してから30分後に鋳型から取り出し、1000℃に加熱した炉に投入した。1時間後、試験片を炉から取り出し、爆裂の有無、亀裂の状況を評価した。

## 2. 2 熱重量分析(TGA)

BestDrying®キャストブルおよび従来のコロイダルシリカキャストブルの乾燥プロセスの違いを調査するためにTGAを実施した。寸法はφ50×50mmの円筒形試験片を使用した。試験片は室温で硬化させ、硬化後2時間の試料についてTGA測定を実施した。測定条件は、昇温速度3℃/分とし、室温から400℃までとした。TGA測定のデータを用いて式1のパラメータWを算出することで、試料の脱水段階を評価することができる。ここで、 $M_0$ は初期質量、 $M$ は加熱中のある時点で記録された瞬間質量、 $M_f$ は試料の最終質量を示し、パラメータWは、加熱中に放出された水の累積分率を、テスト中に失われた総質量で割った値である。また、式2では、導関数( $dW/dt$ )が算出でき、各時間間隔での乾燥速度を評価した。

$$W[\%]=100\% \times \frac{(M_0-M)}{(M_0-M_f)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{dW}{dt} [\%/min]=\frac{(W_{i+1}-W_{i-1})}{(t_{i+1}-t_{i-1})} \quad \dots\dots\dots(2)$$

## 2. 3 機械的試験

機械的特性評価には、冷間摩耗試験と熱間曲げ試験を用いた。摩耗試験は、試験片を所定の温度で予備焼成し、専用の装置を使用して、標準化された手順に従って室温で試験を実施した。試験では、研削材の粒度F36の炭化ケイ素質粒子1kgを200mmの距離から試験片に投射し、その結果生じる体積損失を測定した。熱間曲げ試験は、160×25×25mmの試験片を使用した高温での3点曲げ試験であり、試験温度条件はセメントキルンにおけるキャストブルの想定適用部位に応じて選択した。冷間摩耗試験および熱間曲げ試験は3回測定し、その平均値で評価した。

## 2. 4 アルカリ浸透試験

アルカリ浸透試験は、BestDrying® PC-0Sとコロイダルシリカキャストブル(CSB)の2種類で比較した。寸法114

## 2. 1 Explosion testing

Explosion test was conducted for all the BestDrying® and conventional colloidal - silica bonded castables. All the test specimens were prepared by casting into a cylindrical 100 x 100 mm PVC mold. The mold was placed and closed inside a plastic bag to prevent free water loss. The set time was recorded and 30 minutes after the castable had set, it was demolded and put in a furnace at 1000 °C. One hour later, the specimen was removed from the furnace to check the explosion occurrence and to assess the severity of any cracking.

## 2. 2 Thermogravimetric analysis (TGA)

The objective of the TGA was to investigate differences in the drying process among distinct castable formulations. In this report, the TGA results of BestDrying® CO-30S and the conventional CSB castable are presented. Cylindrical test specimens with dimensions of 50 x 50 mm were used. These specimens were cured at room temperature, and the TGA was started 2 h after setting. The analysis was conducted from room temperature up to 400 °C at a heating rate of 3 °C/min. TGA data allowed for evaluating the dewatering stages of the specimens by calculating the normalized W parameter in Equation 1, where  $M_0$  is the initial mass,  $M$  is the instantaneous mass recorded at a certain time during heating, and  $M_f$  is the final (dry) mass of the sample. Parameter W measures the cumulative fraction of water expelled during heating divided by the total mass lost during the test. The derivative ( $dW/dt$ ) was also calculated to determine the drying rate at each time interval (Equation 2). The drying rate was then plotted as a function of temperature.

$$W[\%]=100\% \times \frac{(M_0-M)}{(M_0-M_f)} \quad \text{Equation 1}$$

$$\frac{dW}{dt} [\%/min]=\frac{(W_{i+1}-W_{i-1})}{(t_{i+1}-t_{i-1})} \quad \text{Equation 2}$$

## 2. 3 Mechanical testing

Mechanical testing included both cold abrasion test and hot modulus of rupture test. For the abrasion test, specimens were pre-fired at selected temperatures, and, after that, the test was conducted at room temperature using a dedicated apparatus following a standardized procedure, which involved projecting 1 kg of 36MF silicon carbide particles from a distance of 200 mm onto the test specimen

×114×76mmの試験片にφ50×50mmの円筒形の穴を開け、この円筒形の穴に粉末 $K_2CO_3$ と $K_2SO_4$ を1:1に混合した物を充填した。発生した蒸気が穴の中に留まるように、試験片は炭化ケイ素の蓋で覆った。試験片を1250℃で24時間保持し、試験後に試験片を切断して外観観察を行った。

### 3. 結果と考察

Fig.2に、爆裂試験後の試験片を示す。従来のコロイダルシリカキャストブル(CSB)は爆裂試験に耐えられず、壊滅的に破壊された(Fig.2(a))。一方、BestDrying®キャストブルは、Fig.2(b)とTable 2に示すように、元の形状を保ち爆裂試験に耐えた。これらの異なる性能の理由については、TGAの結果と併せて説明する。

Fig.3に、熱重量分析(TGA)から算出したBestDrying®

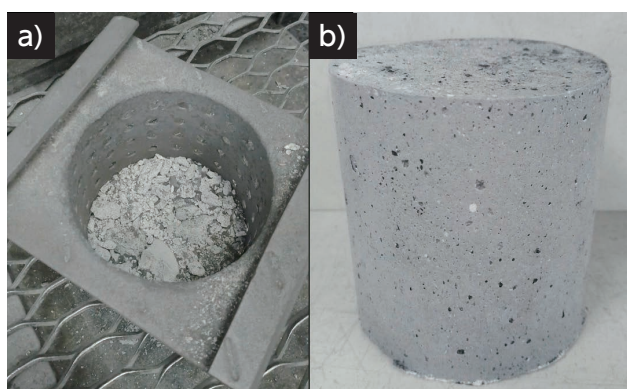


Fig. 2 Test specimens after completion of the explosion test.(a) Conventional colloidal silica-bonded (CSB) castable; and (b) BestDrying® PC-0S castable.

and measuring the resulting volume loss. The hot modulus of rupture test is 3-point bending test performed at high temperature and using 160 x 25 x 25 mm test specimens. In this study, the testing temperatures were selected according to the intended application region of the castables in the cement kiln. For both cold abrasion and hot modulus of rupture, an average value of 3 measurements was presented.

#### 2. 4. Alkali infiltration test

The alkali infiltration resistance was evaluated through a static comparative test method. Two castables were compared: BestDrying® PC-30S and the CSB castable. Specimens with dimensions 114 x 114 x 76 mm were molded, and a 50 x 50 mm cylindrical hole was made in each. This hole was filled with a mixture of powdered  $K_2CO_3$  and  $K_2SO_4$ , in a 1:1 ratio. To ensure that the vapor generated remained inside the hole, the specimens were covered with a silicon carbide lid. The specimens were then heated to 1250 °C and held at this temperature for 24 h. After the heating cycle, the specimens were cut and subjected to visual inspection.

### 3. Results and Discussion

The conventional CSB castable did not withstand the explosion test, resulting in a catastrophic explosion (Fig. 2(a)). In contrast, all BestDrying® castables withstood the explosion test without major structural damage, as depicted in Fig. 2(b) and summarized in Table 2. The reasons for these distinct

Table 2 Explosion test results and mechanical properties of CSB and BestDrying® castables

| Castable                         |         | CSB       | CP-10S                                      | CP-30S | PC-0S | PC-10S | PC-30S | CO-30S |
|----------------------------------|---------|-----------|---------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Explosion test                   |         | Exploded. | Did not explode. Superficial cracking only. |        |       |        |        |        |
| Abrasion index / cm <sup>3</sup> | 400 °C  | —         | 10.8                                        | 16.4   | —     | —      | —      | —      |
|                                  | 815 °C  | 8.0       | 4.2                                         | 4.2    | 3.2   | 3.6    | 4.2    | 4.0    |
|                                  | 1250 °C | 5.7       | —                                           | —      | 3.3   | 4.9    | 4.2    | 4.3    |
| HMOR / MPa                       | 400 °C  | —         | 24.3                                        | 9.7    | —     | —      | —      | —      |
|                                  | 815 °C  | —         | 5.6                                         | 3.6    | 3.2   | 4.0    | 8.7    | 4.0    |
|                                  | 1250 °C | 10.2      | —                                           | —      | 11.5  | 8.7    | 5.6    | 5.8    |

CO-30Sと従来のコロイダルシリカキャストブル(CSB)の乾燥速度と温度の関係を示す。従来のコロイダルシリカキャストブル(CSB)が100℃未満で顕著な乾燥速度を示し、自由水を放出していることを示している。また、150℃以上で乾燥速度が急激に上昇し、200℃付近で最大値に達した。これは、コロイダルシリカ結合が水和相の形成を伴わないため、水分放出の沸騰メカニズムを示唆している。300～350℃の間の小さなピークは、硬化促進剤として使用しているMgOに起因する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水に起因している可能性が考えられる。高い乾燥速度(最大値は3.15%/分)は、材料の優れた通気性に起因する<sup>6)</sup>。ただし、爆裂試験で観察された破壊は、水分除去が最も激しい温度範囲でのキャストブルの機械的強度の低さに関係している可能性が考えられる。

一方、BestDrying® CO-30Sキャストブルは、温度上昇に対して乾燥速度が緩慢であり、存在する水のほとんどが水和相で化学的に結合していることを示唆している。様々な水和相の存在は、通気性の低下に寄与する可能性があるが、水の放出が最も顕著な温度範囲で優れた機械的強度を備えているため、爆裂試験で破壊しなかったと考えられる。現在開発中のBestDrying®キャストブルは同じマトリックスを共有しており、類似の乾燥挙動を示す可能性がある。これは、CP-10S、CP-30S、PC-0S、PC-10S、PC-30Sのいずれも爆裂試験で破壊しなかったという事実によって裏付けられている。

加熱速度の高速化を可能にするキャストブルが提供する省エネルギー化と生産性向上に加えて、このような耐火物

performances are further discussed alongside the TGA results.

TGA results (Fig. 3) show that CSB castable exhibited a noticeable drying rate below 100 °C, indicating the release of free water. A significant increase in the drying rate was observed above 150 °C, peaking around 200 °C, which corresponds to the ebullition mechanism for water release, as the colloidal silica bond does not involve the formation of hydrated phases. Despite this, the small drying peak between 300 and 350 °C may be related to the dehydration of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , originating from MgO used as setting accelerator. The high drying rate (with a maximum peak of 3.15 %/min) is attributed to the material's high permeability<sup>6)</sup>. However, the explosion observed in the explosion test may be linked to the castable's low mechanical strength within the temperature range in which water removal is most intense.

On the other hand, the BestDrying® CO-30S castable exhibits a drying profile with minimal water loss through evaporation. This observation suggests that most of the water present is chemically bonded in hydrated phases. The presence of various hydrated phases may contribute to lower permeability; however, it is believed that this material possesses superior mechanical strength in the temperature range where water release is most significant, contributing to the absence of explosion in the explosion test. As all BestDrying® castables currently in development share the same matrix, their drying behavior may be similar, as supported by

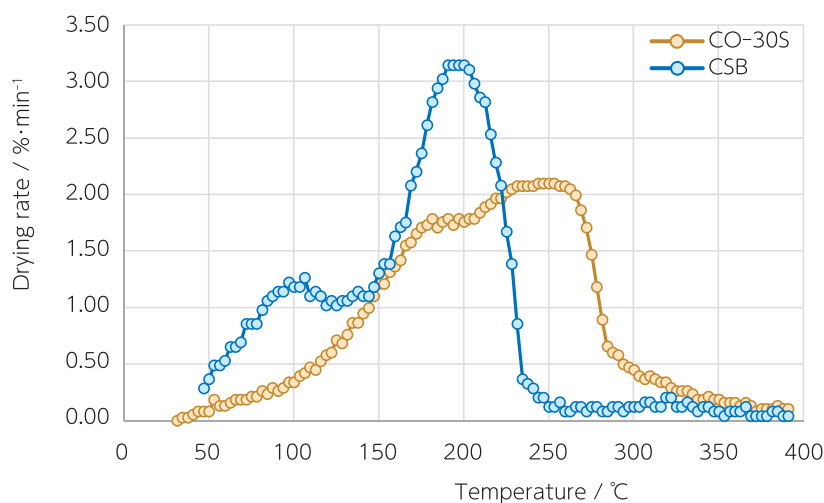


Fig. 3 Drying rate vs. temperature comparison between BestDrying® CO-30S and conventional colloidal-silica bonded (CSB) castable, based on thermogravimetric analysis (TGA).

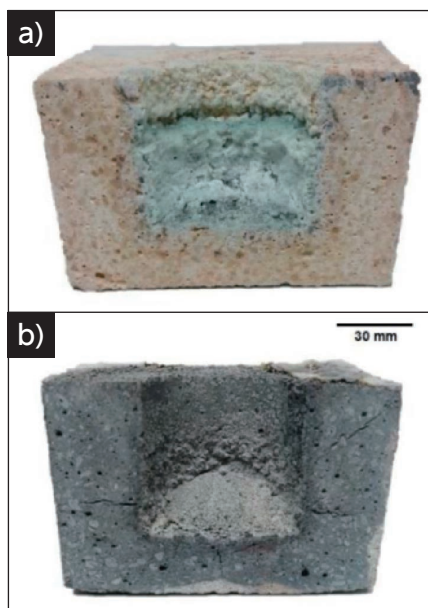


Fig. 4 Cross-section of castable specimens after alkali infiltration test at 1250 °C, comparing (a) BestDrying® PC-0S, and (b) conventional CSB castable.

は、セメントキルンの付属設備であるサイクロンプレヒーター、三次空気ダクト内のガスと粒子の高速流に耐えうるのに十分な機械的強度を有することが重要である。

Table 2に示すように、BestDrying®キャストブルは、815℃および1250℃で焼成した場合に高い耐摩耗性を示す。より低温(<900℃)で作動するサイクロンプレヒーター用に設計されたキャストブルCP-10SおよびCP-30Sについては、400℃での耐摩耗性は比較的低いものの、この温度でのHMORは大幅に高くなっている。従って、400～900℃の温度範囲における実際の耐摩耗性は満足のいくものであると推察する。

コロイダルシリカキャストブル(CSB)と比較すると、BestDrying®キャストブルは、815℃および1250℃で焼成した場合に、優れた耐摩耗性を有している。コロイダルシリカキャストブル(CSB)のHMORは1250℃で10.2MPaであり、PC-0S(11.5MPa)を除くほとんどのBestDrying®キャストブルのHMOR値よりも高いが、開発中のBestDrying®キャストブルの全体的な機械的特性は、セメント産業での用途に適していると考えられる。

Fig.4に、1250℃でのアルカリ浸透試験後の試料切断面を示す。BestDrying®キャストブルPC-0Sはアルカリ化合物と硫黄の浸透抑制に優れた結果を示し、試薬の大部分が試験片内の円筒形の穴に残っていた(Fig.4(a))。一方、コロ

the fact that none of them – CP-10S, CP-30S, PC-0S, PC-10S, or PC-30S – exploded in the explosion test.

In addition to the energy savings and productivity gains offered by castables that allow for faster heating rates, it is important that such refractories possess enough mechanical strength to withstand the high-speed flow of gases and particles within the cement kiln ancillary equipment (cyclone preheater, tertiary air duct, etc).

As shown in Table 2, BestDrying® castables exhibit elevated resistance to abrasion when fired at 815 °C and 1250 °C. Regarding those designed for application in the cyclone preheater – CP-10S and CP-30S – which operates at lower temperatures (< 900 °C), although the abrasion resistance is relatively low after treatment at 400 °C, the HMOR at this temperature is significantly high. Thus, the actual abrasion resistance in the 400-900 °C temperature range is expected to be satisfactory.

Compared to the colloidal silica-bonded (CSB) castable, all BestDrying® castables present a lower abrasion index, that is, high abrasion resistance, when fired at 815 °C and 1250 °C. Even though the CSB castable has a HMOR of 10.2 MPa at 1250 °C, which is higher than most of the BestDrying® HMOR values – except for that of PC-0S (11.5 MPa) – the overall mechanical properties of the fast-drying castable under development are considered suitable for application in the cement industry.

The alkali infiltration test results demonstrated that the BestDrying® PC-0S castable effectively resisted the infiltration of alkaline compounds and sulfur, with a significant portion of the reagents remaining in the cylindrical hole within the specimen (Fig. 4(a)). In contrast, the CSB castable exhibited inferior performance, as much of the reagent infiltrated the material, leading to deep cracks (Fig. 4(b)). These cracks likely reflect the volumetric expansion associated with the formation of K-aluminosilicates and sulfates<sup>7,8)</sup>. The reasons for the superior performance of BestDrying® – whether due to the formation of a viscous glassy phase or reduced permeability at the test temperature – are still under investigation and may be published in future studies. It should be noted, once again, that, as all BestDrying® versions currently in development share the same matrix, their resistance against corrosion and infiltration in this test is expected to be similar.

イダルシリカキャストابل(CSB)は、試薬の多くが材料に浸透し、深い亀裂を生じるなど、耐アルカリ性が低い結果でした (Fig.4(b))。これらの亀裂は、カリウム-アルミノ珪酸塩と硫酸塩の形成に伴う体積膨張によるものと考えられる<sup>7,8)</sup>。また、BestDrying®キャストابلの優れた特性の理由はまだ調査中であり、今後の研究で発表される可能性がある。現在開発中の全てのBestDrying®キャストابلは同じマトリックスを共有しているため、この試験での腐食および浸透に対する耐性は同様になると予想される。

これらの結果は、BestDrying®技術が他の市場、特にセメント産業で応用できる汎用性があることを示唆している。優れた耐摩耗性と耐アルカリ浸透性を示すBestDrying®キャストابلは、代替燃料を多く使用するセメントキルンおよびその付属設備での使用が可能であり、化石燃料への依存度低減に貢献する。

#### 4. 結言

この研究は、BestDrying®技術を製鉄以外の分野にも拡大するための初期段階であり、従来のコロイダルシリカキャストابلと比較して、BestDrying®キャストابلの特性を評価することを目的としている。また、速乾条件下でのキャストابلの性能に関する知見も得られた。結果に基づく主な結論は次のとおりである。

- ①BestDrying®キャストابلは優れた耐摩耗性を示し、セメント製造におけるガスや原材料の高速流動による摩耗に対して有効である。
- ②BestDrying®キャストابلは速乾条件に耐えることができ、現在のベンチマーク技術である従来のコロイダルシリカキャストابلに比べても優れた性能を示した。
- ③蒸発による水分損失が最小限であるにもかかわらず、BestDrying®キャストابلは爆裂試験中に極めて高い乾燥速度に耐えた。これは、優れた乾燥性能をもたらす主な特性が、高い通気性ではなく、水分放出が起こる温度範囲での高い機械的強度であることを示唆している。
- ④コロイダルシリカキャストابلと比較して、BestDrying®キャストابلはアルカリおよび硫黄の浸透に対して優れた耐性を示し、これらの化合物にさらされた後も目に見える亀裂の無い構造を維持した。

結論として、BestDrying®キャストابلは摩耗や腐食の過酷な操業条件下でも優れた性能を維持し、セメント生産における従来の乾燥曲線を短縮できる可能性があることを

These findings highlight the versatility of BestDrying® technology for other markets, particularly for application in the cement industry. By demonstrating excellent abrasion resistance and robust resistance to alkali infiltration, the set of BestDrying® castables shows potential for use in cement kilns, including those that employ a high ratio of alternative fuels, thereby contributing to a reduced reliance on fossil fuels.

#### 4. Conclusions

This work – which represents the initial stage in extending BestDrying® technology beyond ironmaking – aimed to assess the key properties of these castables in comparison to a conventional colloidal silica-bonded castable. Insights into their performance under fast-drying conditions were also provided. Based on the results, the main conclusions are as follows:

- BestDrying® exhibited excellent abrasion resistance, which may be advantageous for resisting wear caused by the high-speed flow of gases and raw materials in cement production.
- BestDrying® castables were able to withstand fast-drying conditions, demonstrating superior performance compared to the conventional colloidal silica-bonded castable, which is the current benchmark technology for drying efficiency.
- Despite minimal water loss through evaporation, BestDrying® resisted an extremely high drying rate during the explosion test. This fact indicates that the primary property responsible for the superior drying performance is higher mechanical strength in the temperature range in which the water release occurs, rather than high permeability.
- In comparison to the colloidal silica-bonded castable, BestDrying® demonstrated superior resistance to alkali and sulfur infiltration, maintaining a coherent structure with no visible cracks after exposure to these compounds.

The combined results underscore the potential of BestDrying® to accelerate conventional drying curves in cement production, while maintaining a robust performance under highly abrasive and highly corrosive operational conditions. This could lead to reduced energy consumption, lower greenhouse gas emissions, and increased productivity. The

示している。これにより、エネルギー消費の削減、温室効果ガスの排出低減、生産性の向上につながる可能性がある。この研究の次のステップでは、BestDrying®キャストブルの通気性の評価と、乾燥挙動に対する体積の影響を評価するための大規模な高速乾燥テストを実施する予定である。

next steps of this study will focus on assessing the permeability of BestDrying® castables, as well as on performing larger-scale fast-drying tests to evaluate the effect of volume on drying behavior.

### Remarks

A portion of the results contained in this technical report has been also submitted for publication at the 43<sup>rd</sup> ALAFAR (Asociación Latinoamericana de Fabricantes de Refractarios) Conference, which took place between 9<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> December, 2024.

### References

- 1 ) UNFCCC. The Paris Agreement. [Online] Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>. Accessed: 7 September 2024.
- 2 ) SENGUPTA, Prasunjit. Refractories for the cement industry. Cham, Switzerland: Springer, 2020.
- 3 ) DOMINGUEZ, I. Recio, et al. Build-up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30. Jg., Nr. 9, S. 1879-1885.
- 4 ) LUZ, A. P., et al. Drying behavior of dense refractory ceramic castables. Part 1-General aspects and experimental techniques used to assess water removal. Ceramics International, 2021, 47. Jg., Nr. 16, S. 22246-22268.
- 5 ) HAZNEDAR DÜRER. Cement Industry. [Online] Available at: <https://www.haznedardurer.com/cement-industry>. Accessed: 21 September 2024.
- 6 ) ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina. American Ceramic Society Bulletin, 2007, 86. Jg., Nr. 9, S. 58.
- 7 ) REN, Bo, et al. Enhanced alkali vapor attack resistance of bauxite-SiC refractories for the working lining of cement rotary kilns via incorporation of andalusite. Ceramics International, 2018, 44. Jg., Nr. 18, S. 22113-22120.
- 8 ) BO, Ren, et al. Correlation between chemical composition and alkali attack resistance of bauxite-SiC refractories in cement rotary kiln. Ceramics International, 2017, 43. Jg., Nr. 16, S. 14161-14167.