

熱的安定性を向上させた環境に優しいマッド材の開発

Development of thermally stable environment-friendly taphole clay

宮島正吾^{*}, 後藤 潔^{**}, 大坪祐二^{***}, 松永隆志^{****}

Shogo MIYAJIMA^{*}, Kiyoshi GOTO^{**}, Yuji OHTSUBO^{***} and Takashi MATSUNAGA^{****}

要 旨

マッド材の課題の内, 最も明確な内容は, コールタールをバインダーとして用いていることである。コールタールには, 特に発がん性の強いベンツ [a] ピレンをはじめとする多環芳香族炭化水素が多量含まれており, 世界的にも規制が強化されてきているが, 多環芳香族炭化水素が示す熱安定性の大きさが, マッド材にとって重要な特性の一つとなっている。本報告では, コールタールに近い熱安定性を有するフェノール樹脂系バインダーを採用した環境に優しいマッド材を開発し, 従来材と比較評価を行ったところ, 開発材は従来材に比べて優れた特性を示した。

Abstract

The clearest problem of taphole clay is that coal tar is used as a binder. Coal tar contains a large amount of polycyclic aromatic hydrocarbons, particularly benz [a]pyrene, which is highly carcinogenic. Although regulations have been strengthened worldwide, the magnitude of thermal stability exhibited by polycyclic aromatic hydrocarbons is an important property for taphole clay. In this report, an environmental-friendly taphole clay adopting a phenolic resin-based binder with a thermal stability close to that of coal tar was developed, and the developed taphole clay showed superior characteristics compared with the conventional taphole clay.

1 緒言

マッド材は高炉の出銑孔を閉塞するために用いられる不定形耐火物であり, 高炉法では欠かせない重要な耐火物である。その使用工程は通常の耐火物と比較して非常に特異的であり, 本報告の主な内容であるマッド材バインダーの特性と関係が深いので以下に紹介する。耐火物手帳に記載された図も参照されると, マッド材の使用工程を理解し易いと思う¹⁾。高炉内へのマッド材の充填にはマッドガンと呼ばれる大型の充填装置が用いられる。長さ 3 m 以上, 直径約 100 mm の出銑孔を経て, 1500 °C 以上ともなる超高温の高炉内に, 数百 kg ものマッド材が 1 min 程度の短時間で充填される。したがってマッド材には高温における十分な可塑性

1 Introduction

The taphole clay is an irregular refractory used to plug the taphole of the blast furnace, and it is an important refractory indispensable in the blast furnace process. Its use process is very specific in comparison with ordinary refractories, and is introduced below because of its deep relationship with the characteristics of taphole clay binder, which is the main content of this report. If the diagram described in the refractory notebook is also referred to, I think it is easy to understand the process of using the taphole clay¹⁾. A large-sized plugging device called a mud gun is used for plugging taphole clay into the blast furnace. Hundreds of kilograms of taphole clay are plugged in a short time as 1 min in a high-temperature blast furnace of 1500 °C or more through a taphole of length 3 m or more and about 100 mm in diameter. Therefore, although the taphole clay is required to have sufficient plasticity at

*	技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー	Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Institute
**	フェロー 技術研究所 所長	Fellow, General Manager, Technical Research Institute
***	不定形製造事業部 不定形技術部 マネージャー	Manager, Monolithic Refractories Technology Department, Monolithic Refractories Division
****	執行役員 不定形製造事業部 事業部長	Corporate Officer, Senior General Manager, Monolithic Refractories Division

が求められるものの、その程度は、充填時の充填条件等により決定される。充填後、マッド材が硬化するまでマッドガンの筒先部（排出部）は出銑孔部に所定の時間、圧着される。したがって高炉内に充填された後のマッド材は、20～30 min 程度で迅速かつ亀裂無く硬化することが求められる。高炉内へのマッド材の充填及び筒先の圧着解除後は、他の出銑孔からの出銑が完了するまでの間、待機となる。今日の一般的な大型高炉であれば、1 回の出銑時間は 100～200 min 程度となる。その後、開孔機と呼ばれる専用の掘削ドリルを用いて高炉内まで孔が貫通することで出銑が開始される。

マッド材はこれらの一連の工程で用いられており、他の耐火物の使用工程とはかなり趣が異なっていることが分かる。マッド材充填時の可塑性を決定付ける重要な要素はバインダーと粒度構成であり、バインダーの熱安定性は特に重要である。現在、世界的にコールタールがマッド材のバインダーとして広く用いられており、これはコークス由来のコールタールピッチを、コークス由来の軽質油に溶解したものである。すなわちこれらは全てコークス炉でコークスを製造する際に副生する物質で構成されており、マテリアルリサイクルの概念に沿うものである。コールタールピッチは多環芳香族炭化水素を主成分としているが、それは単一組成の成分ではなく、様々な分子量、化学構造を有する複雑な化合物群である^{2,3)}。特異的な特性を有する化合物が多く、従来から医薬品や塗料、樹脂、さらに先端材料まで、様々な用途或いは原料として用いられており、石炭化学の主要原料である³⁾。また、国際がん研究機関の発がん性分類ではグループ 1（ヒトに対して発がん性がある）に分類される発がん性物質でもある。市川と山極は、ウサギによる動物実験で世界に先駆けてコールタールの発がん性を示し、その後の病理研究の端緒となった⁴⁾。他方、コールタールは現在も極めて有効かつ安価な乾癬等の皮膚病の治療薬として用いられており、適切に用いれば皮膚がんのリスクを高めることはな

high temperature, the degree of plasticity is determined by the plugging condition at the time of plugging, and the like. After plugging, the cylinder tip of the mud gun until the taphole clay is cured (discharge portion) for a predetermined time to the taphole portion is crimped. Therefore, taphole clay after being plugged into the blast furnace is required to cure quickly without cracking within 20～30 minutes. After plugging, releasing the crimping of the cylinder tip, the plugged taphole stands by until the tapping of pig iron from other taphole is completed. In the case of a large blast furnace, which is common today, the tapping time is about 100～200 minutes. After that, tapping of pig iron is started by penetrating the hole to the inside of the blast furnace using a special drill called a drilling machine.

It can be seen that taphole clay is used in these series of processes and is considerably different from the process of using other refractories. The key factor in determining the plasticity during taphole clay plugging is the binder and particle size configuration, and the thermal stability of the binder is particularly important. At present, coal tar is widely used as a binder of taphole clay worldwide, which is a mixture of coal tar pitch derived from coke and light oil derived from coke. In other words, they are all composed of substances that are by-product when coke is produced in a coke oven, and are in line with the concept of material recycling. Coal tar pitch is mainly composed of polycyclic aromatic hydrocarbons, but it is not a component of a single composition, and it is a complex group of compounds with various molecular weights and chemical structures^{2,3)}. There are many compounds with peculiar characteristics, and they are used as various applications or raw materials from the past to pharmaceuticals, paints, resins, and advanced materials, and they are the main raw materials for coal science.³⁾ It is also a carcinogen classified as Group 1 (carcinogenic to humans) in the carcinogenicity classification of the International Agency for Research on Cancer. Ichikawa and Yamagiwa showed the carcinogenicity of coal tar in animal experiments by rabbit ahead of the world, and it became the start of the pathology research after⁴⁾. On the other hand, coal tar is still used as an extremely effective and inexpensive drug for the treatment of skin diseases such as psoriasis, and it does not increase the risk of skin cancer if used properly⁵⁾. The variety of compounds in coal tar, and the variability in compound types and levels depending on coal tar formation conditions, makes it difficult to understand the toxicological properties of coal tar. However, it is

い⁵⁾。コールタール中に含まれている化合物の種類は非常に多く、かつコールタールの生成条件によって化合物の種類や濃度が変動することが、毒性への理解を難しくしているが、コールタールに限定しない、全ての物質及びエネルギーによる発がんの要因は、基本的にデオキシリボ核酸 (DNA) への作用に基づいていることは、原理的に明らかと言えよう。現在までに判明している多環芳香族炭化水素が発がん性を生じる機構について、特に発がん性が強いベンゾ [a] ピレンの発がん機構を一例として紹介する。なお、ベンゾ [a] ピレンはマッド材バインダーとして用いられるコールタールにも含まれる。ベンゾ [a] ピレンは体内で代謝酵素シトクロム P-450 によって 7,8- ジオール -9,10 エポキシドまで代謝されると、DNA 中のグアニンの 2 位のアミノ基に C10 位で付加体を形成して DNA を損傷することで発がん性を生じる。また、ベンゾ [a] ピレンが酵素による代謝を受け、その生成物の酸化によってベンゾピレン-7,8- ジオンが生じると、2 価の銅イオンと還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド共存下で酸化的に DNA 損傷を引き起こすことも、発がん性の要因であることが分かっている⁶⁾。ベンゾ [a] ピレンの揮発・分解特性について、環境省の化学物質の環境リスク評価を参照すると、関連する複数の物性値や特性⁷⁾ が記載されている。ベンゾ [a] ピレンは、10 mmHg の低圧条件であっても沸点は 310 ~ 495 °C と高く、常温 25 °C における蒸気圧は $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mmHg オーダーであることから、マッド材として用いた際は、高温で揮発・拡散するものの、常温では非常に揮発し難いことが推察される。また、自然環境下における分解特性について、好氣的分解に関しては、土壤中で半減期 290 日との報告があるものの、コークス炉やマッド材の製造工場、及び高炉鑄床の環境下では基本的に分解されることが無いと考えられるため、コールタールを製造・使用する職場は蓄積的に汚染されると考えられる。また、マッド材のように、コールタールを粉末と混合して用いる場合、ベンゾ [a] ピレンをはじめとする発がん性物質が付着した粒

fundamentally clear that all materials and energetic carcinogenic factors, not limited to coal tar, are basically based on their effects on deoxyribonucleic acid (DNA). The mechanism of carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons, which has been known to date, is presented, with an example of the carcinogenic mechanism of benzo [a]pyrene, which is particularly carcinogenic. Note that benzo [a]pyrene is also included in coal tar used as a taphole clay binder. When benzo [a]pyrene is metabolized to 7,8-diol-9,10 epoxide by the metabolic enzymatic cytochrome P-450 in the body, it is carcinogenic by damaging DNA by forming an adduct at C10 position to the 2-amino group of guanine in DNA. It has also been found that when benzo [a]pyrene undergoes enzymatic metabolism and its product oxidizes to give benzo pyrene-7,8-dione, oxidative DNA injury is caused in the presence of divalent copper-ions and reduced nicotinamide adenine dinucleotide⁶⁾. Regarding the volatilization and decomposition characteristics of benzo [a]pyrene, a plurality of related physical property values and characteristics⁷⁾ are described with reference to the environmental risk assessment of chemical substances of the Japanese Ministry of the Environment. Benzo [a]pyrene has a boiling point as high as 310-495 °C even under low pressure conditions in 10 mmHg, and the vapor pressure at room temperature of 25 °C is in $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mmHg order. Therefore, it is presumed that benzo [a]pyrene is very difficult to volatilize at normal temperature, although it volatilizes and diffuses at high temperatures when used as taphole clay. Regarding decomposition characteristics in natural environments, aerobic decomposition has been reported to have a half-life of 290 days in soil. However, it is considered that coal tar is not decomposed basically in the environment of a coke oven, a taphole clay manufacturing plant, and a blast furnace. Therefore, the workplace where coal tar is manufactured and used is considered to be contaminated by accumulation. In addition, when coal tar is mixed with powder and used, such as taphole clay, it is also necessary to sufficiently consider the possibility that particulate matter to which carcinogenic substances such as benzo [a]pyrene are adhered scatters and adheres, thereby spreading the contamination range, and that the carcinogenic substances are scattered by heating the taphole clay containing coal tar.

The history of coal tar being used as a binder for taphole clay is old. When the blast furnace has become to be composed of carbon bricks after the World War II, the deterioration of carbon bricks caused by steam

子状物質が飛散・付着して汚染範囲が広がる可能性や、コールタールを含むマッド材が加熱されることで発がん性物質が飛散することについても十分な配慮が必要である。

コールタールがマッド材のバインダーとして用いられてきた歴史は古く、第二次世界大戦後に高炉がカーボンレンガで構成されるようになった後、それまで用いられてきた水練りのシャモット質マッド材では、水蒸気酸化等によるカーボンレンガの劣化損耗が激しくなり、水に代わってコールタールが用いられるようになったことが端緒と考えられている⁸⁾。コールタールは水よりも熱的に非常に安定であり、水蒸気酸化によるカーボンレンガの劣化損耗も生じ難いため、マッド材としての特性は劇的に向上したものの、前述の物性・特性から、コールタールを加熱すると生じる発塵・臭気は、現場の作業環境を確実に、かつ、その熱安定性から蓄積的に悪化させてきたものと考えられる。このような状況を解決するため、特にフェノール樹脂を用いたマッド材⁹⁾も使用されている。しかしながら、フェノール樹脂はコールタールよりも熱安定性に劣るため、マッドガン内でマッド材が硬化する焼付きトラブルが発生し易い^{10,11)}。本報告では、コールタールに近い熱安定性を付与した環境に優しいマッド材バインダーを開発し、その評価を行った内容を紹介する。

2 開発品とその評価

表1に、開発品の特性を、コールタールマッド及び従来のレジンマッドと併せて示す。この他、従来からコールタールとノボラック型フェノール樹脂を組み合わせることで、両方の利点を取り入れたマッド材も開発しており、それらの特許及び報告がある^{12,13)}。本報告で紹介する開発品は、コールタール及び従来のレジンマッド、またはこれら両方のバインダーを組み合わせたマッド材であっても、解決できなかった課題を解決するように設計がなされた。すなわち、コールタールやホルムアルデヒドといった毒性・臭気の強い物質を含まず、かつ、従

oxidation due to use of water in a chamotte-made taphole clay became severe, therefore coal tar was used as a binder for taphole clay instead of water⁸⁾. Since coal tar is more thermally stable than water and deterioration of carbon brick caused by steam oxidation by water has been suppressed and its properties as a taphole clay have been dramatically improved by change of binder from water to coal tar. However, from the aforementioned physical properties and characteristics of the coal tar, the working place has accumulatively been polluted by carcinogenic compounds such as PAHs especially when the coal tar is heated. In order to solve such a problem, a taphole clay using a phenol resin⁹⁾ has been developed and is also used. However, since phenol resin is inferior in thermal stability to coal tar, seizure troubles in which taphole clay hardens inside mud gun tend to occur^{10,11)}. In this report, the contents of developing and evaluating the environment-friendly taphole clay binder which imparted the thermal stability close to coal tar are introduced.

2 The concept of development and evaluation

Table 1 shows the properties of the developed clay contains developed binder in conjunction with coal tar clay and conventional resin clay. In addition, we have been dealing with taphole clay incorporating the advantages of both binder components by combining coal tar and novolac type phenolic resin from the past. There are patents and reports^{12,13)}. The developed binder was designed to solve the problem that the coal tar clay and the conventional resin clay, or the combined those binders clay could not be solved. It is designed not to contain toxic and odorous substances such as coal tar and formaldehyde, and to eliminate the low thermal stability found in conventional resin clay. As a result, it is an environmental-friendly taphole clay that does not contain toxic substances and has less odor

Table 1 Comparison of properties

		Binders		
		Coal tar	Conventional resin	Developed
Taphole clay properties	Plugging	Good	Fair	Good
	Taphole length	Good	Fair	Good
	Cast duration	Fair	Fair	Good
	Handling	Good	Poor	Good
	Rapid hardening	Poor	Good	Good
	Toxicity	Very Poor	Poor	Good
Binder Properties	Carcinogen / ppm (Benzo [a]pyrene)	7000	Free	Free
	Free phenol / %	—	>1%	<1%
	Odor / ppm (Vaporized phenol)	—	>25%	Free
	Formaldehyde	—	Contain	Free

来のレジンマッド材にみられる熱安定性の低さを解消すると共に、早期の強度発現性を有し、使用の際に加熱された場合も臭気や発塵が少なく、緻密な充填体を得ることが可能なマッド材となっている。開発品の優れた特性を明示するために、次に示す評価を行った。

2・1 熱分析

熱重量分析機（日立ハイテック社製 STA7000）を用いて開発バインダーおよびコールタール単味の熱重量分析を行った。使用容器の材質はアルミナ、標準物質として α -アルミナ粉末を用いた。昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で室温から $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱した。雰囲気ガスは N_2 （純度 99.99%）とし、ガス流速は $300\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

2・2 レオメーターを用いたせん断系での粘度特性の評価

図 1 に示すレオメーター（TA Instruments 社製 AR2000ex）と呼ばれるせん断系の力学特性の測定系を用いて開発バインダーおよびコールタール単味の硬化挙動を調べた。また、表 2 に示すような組成のマッド材の粉末部について、100 メッシュ以下の微粉部と両バインダーを混練して調製したペーストに対して、バインダー単味と同様の条件で高温

and smoke generation when used, while achieving both thermal stability like coal tar and early strength manifestation like conventional resin clay. In order to clarify the excellent characteristics of the developed product, the following evaluation was carried out.

2・1 Thermal analysis

Thermogravimetric analyses of the developed binder and coal tar were performed using a thermogravimetric analyzer (Hitachi High-Tech Co., Ltd. STA7000). Alumina made sample vessel and α -alumina powder as the reference material were used for analysis. The temperature was raised from room temperature to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The ambient gas was N_2 (99.99% purity) and the gas flow rate was $300\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2・2 Evaluation of viscosity properties in shear system using rheometer

The hardening behavior of the developed binder and coal tar was evaluated using the analyzing system of the mechanical properties of a shear system called a rheometer (TA Instruments Corporation AR2000ex) shown in Fig. 1. Further, paste samples were prepared by kneading the powder portion of taphole clay (Under 100-mesh sieve of the taphole clay as shown in Table 2) with both binder and a high-temperature hardening behavior was evaluated under the same conditions as in the case of the binder. Specifically, an aluminium flat

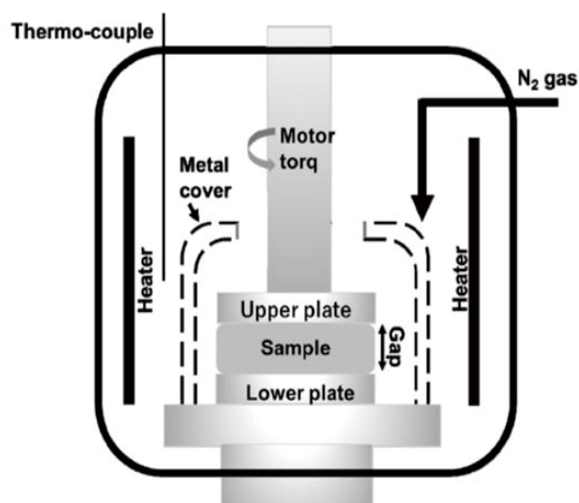


Fig. 1 Schematic construction of rheology evaluation^{14, 15)}.

硬化挙動を調べた。具体的には、直径 25 mm の 2 枚のアルミニウム製円板の間にサンプルを挟み、周期的なせん断を加えてトルクの変化を調べた^{14, 15)}。このとき、円板間の間隙長は、バインダー単味の評価では 1.5 mm、ペーストの評価では 5 mm とした。共通する条件として、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、ひずみ速度 1 Hz、雰囲気ガスは N_2 (純度 99.99%) とし、ガス流速は $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

2・3 マッド材の熱安定性評価

前述のマッド材粉末部に各バインダーを添加、加温混練して作製したマッド材の熱安定性を評価するために、サンプル $1\text{ kg} \pm 50\text{ g}$ をアルミホイルで包んだ状態で雰囲気温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 日間加温した後、金杵から押し出した際の押し出し圧の測定を行った。押し出し圧の測定は、耐火物手帳の掲載図に示されるような装置¹⁶⁾を用い、標準的なマッド製品に基づく共通評価条件で行った。測定時のマッド材と金杵の温度は $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。基準となる押し出し圧として $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の測定値を求め、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の加温を行った後、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却して測定した押し出し圧との比を求め、押し出し圧の変化率とした。

Table 2 Composition of powder part of taphole clay

Raw material	mass%
Roseki	20
Al_2O_3	32
SiC	10
C	8
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$	30
Total	100

plate of 25 mm diameter was used and evaluated by applying periodic shear stresses sandwiching a sample^{14, 15)}. At this time, the gap length between the upper and under plates was set to 1.5 mm for binder evaluation and 5 mm for paste evaluation. As a common experimental condition, the heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, strain rate 1Hz, ambient gas was N_2 (purity 99.99%) and the gas flow rate was $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

2・3 Thermal stability evaluation of taphole clay

Each binder was added to the taphole clay powder portion shown in Table 2, and the taphole clay sample was experimentally manufactured by heating and kneading. In order to evaluate the thermal stability of the obtained taphole clay samples, $1\text{ kg} \pm 50\text{ g}$ was wrapped in aluminum foil and stored for 3 days at an ambient temperature of $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $100\text{ }^{\circ}\text{C}$., and then the extrusion pressure was measured. The measurement of the extrusion pressure was carried out using an extrusion evaluation system¹⁶⁾ as shown in the figure, which is described in the refractory notebook, under common conditions. The temperature of the taphole clay and the metal mold at the time of measurement was set in the range of $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. As a reference extrusion pressure, the extrusion pressure was measured at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The ratio of the extrusion pressure after heating and without heating were defined as a ratio of extruding pressure change to evaluate thermal stability of taphole clay.

2・4 熱硬化特性評価

作製した各マッド材を直径 35 mm、高さ 50 mm の円柱形状となるよう金杵と油圧成形機を用い、各マッド材の温度 60 ～ 70 °C、圧力 7 MPa で成形した。電気炉内のサンプル静置部の温度が 300 °C ± 5 °C および 500 °C ± 5 °C となっていることを放射温度計で確認した後、各サンプルを任意の時間静置した後、電気炉から取り出し、直ちに手動式圧縮試験機を用いて圧縮試験を行い、各マッド材サンプルの強度発現の挙動を確認することで熱硬化特性を調べた。

2・5 焼成体の曲げ・圧縮強さ及び見掛気孔率の評価

作製した各マッド材を 40 × 40 × 160 mm の角柱形状となるよう金杵と油圧成形機を用い、各マッド材の温度 65 °C ± 5 °C、圧力 7 MPa で成形した。成形後の角柱形状サンプルを金杵で拘束した状態で 500 °C で脱脂を行った後、金杵を外してコークスに詰めた状態で 1200 °C、3h の焼成を行った。焼成後の角柱形状の各マッド材について、JIS R2213 に基づく曲げ強さ、JIS R2206 に基づく圧縮強さ、ならびに JIS R2205 に基づく見掛気孔率を求めて比較した。

2・6 熱間充填性の評価

図 2 に示す装置を用いて各マッド材の熱間充填特性を評価した¹⁷⁾。各マッド材は、雰囲気温度 1200 °C の加熱炉内に固定した直径 100 mm、深さ 900 mm の円柱空洞を有する SiC 質流し込み材製のスリーブ内に小型のマッドガンを用いて充填され、そのまま雰囲気温度 1200 °C で 3h 保持後、室温まで冷却して得た焼成体の長手方向中心を含めた面で切削し、充填体の断面をカメラで撮影して画像データを取得するとともに、画像解析ソフトウェア Image J による画像解析を行い、解析対象とした領域内における亀裂部の面積率を求めた。

2・4 Evaluation of thermohardening properties of taphole clay

The taphole clay samples were formed as to shape of cylinder with diameter 35 mm, height 50 mm at about 7 MPa hydraulic press. At this time, the temperature of taphole clay samples were set to 65 °C ± 5 °C. Subsequently, the temperature of the sample stationary portion in the electric furnace was confirmed to be 300 °C ± 5 °C or 500 °C ± 5 °C by using a radiation thermometer, after standing the taphole clay sample for an arbitrary time, immediately taken out and subjected to a compression test using a manual compression testing machine to evaluate hardening behavior of taphole clay samples. .

2・5 Evaluation of MOR, CCS and apparent porosity

The taphole clay samples were formed into a 40 x 40 x 160 mm square cylinder shape at a temperature of 65 °C ± 5 °C and a pressure of 7 MPa. Degreasing was performed at 500 °C by restraining the long column-shaped sample after molding with a restraining metal frame. After that, fired at 1200 °C keeping in a state packed in coke. Incidentally, during firing is not particularly constrained samples. Modulus of rupture (MOR) based on JIS R2213, cold crushing strength (CCS) based on JIS R2206, and apparent porosity based on JIS R2205 were compared for various properties of fired samples.

2・6 Hot plugging test

The hot plugging characteristics of the taphole clay was evaluated using the hot plugging test system shown in Fig. 2¹⁷⁾. Samples were injected into SiC sleeves with cavities of diametral 100 mm, depth 900 mm fixed in a furnace of an atmosphere temperature of 1200 °C using a small mud gun. After plugging the sample, firing was performed by holding for 3 h at an atmosphere temperature of 1200 °C. As it is, after cooling to room temperature by naturally cooling, for observation of the plugging state of the taphole clay, cutting of the central portion of the plugging body was performed. Image data was acquired by capturing the cross section of the packing after cutting with a camera. Image analysis was performed by image analysis software Image J to obtain the area ratio of the cracked area in the area to be analyzed.

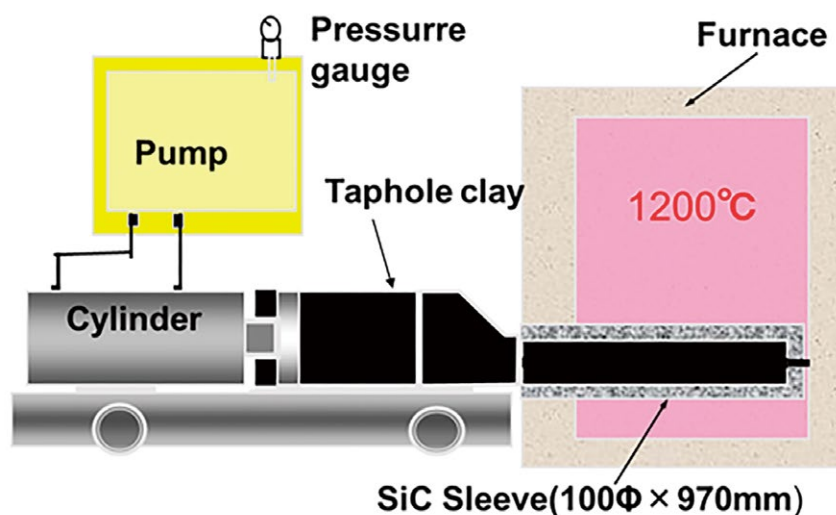


Fig. 2 Plugging test system¹⁷⁾.

2・7 揮発フェノールの評価

開発品及び従来のレジンバインダーを 70 °C ± 5 °C に加温し、容器内に生じた揮発フェノールの定量を北川式検知管(ガステック社製)で行った。また、臭気についても確認した。

2・7 Evaluation of volatile phenol and odor

The developed binder and conventional resin binder were heated to 70 °C ± 5 °C, and the determination of volatile phenol generated in the container was performed with a Kitagawa gas detector tube. The odor was also checked.

3 結果と考察

2・1～2・7 で紹介した評価法毎に結果と考察を示す。

3 Results and Discussion

Results and considerations are shown in next for each evaluation method introduced in chapter2.

3・1 熱分析の結果と考察

図 3 (1), (2) に、開発バインダー及びコールタール単味の熱重量変化及びその温度微分曲線(dTG)を示す。図 3 (1) の結果から、どちらのバインダーも 100 °C から重量減少が始まるが、コールタールの揮発量が 200 °C で約 10%, 300 °C で約 44% となっているのに対し、開発バインダーは 200 °C で約 23% と低温側で少し揮発し易いものの、300 °C で約 47% とコールタールと概ね同等の揮発量となった。また、図 3 (2) の温度微分曲線より、コールタールは 230 °C 近傍でのピークを経て 350 °C 近傍でピークからの低下の度合いが緩やかになり、幅広い温度域にわたって緩慢な揮発を生じた。これは、マッド材に用いられているコールタールが、多様な多環芳香族炭化水素を主として、非常に多くの化

3・1 Thermal analysis

Figure 3 (1) and (2) show the thermogravimetric changes of the developed binder and coal tar as well as their temperature-derivative curves (dTG). From the results shown in Fig. 3 (1), the weight loss of both binders begins at 100 °C, the volatilization of coal tar is about 10% at 200 °C and about 44% at 300 °C. The developed binder volatilizes of about 23% at 200 °C, larger than coal tar, but the volatilization of 47% at 300 °C, which is almost equivalent to that of coal tar. In addition, the temperature derivative curve of Fig. 3 (2) shows that coal tar exhibits continuous peaks around 230 °C to 350 °C, resulting in slow volatilization over a wide temperature range. This is because coal tar used in taphole clay contains so many compounds⁵⁾. The developed product exhibited a sluggish volatilization behavior comparable to that of coal tar over a wide temperature range from 180 to 350 °C.

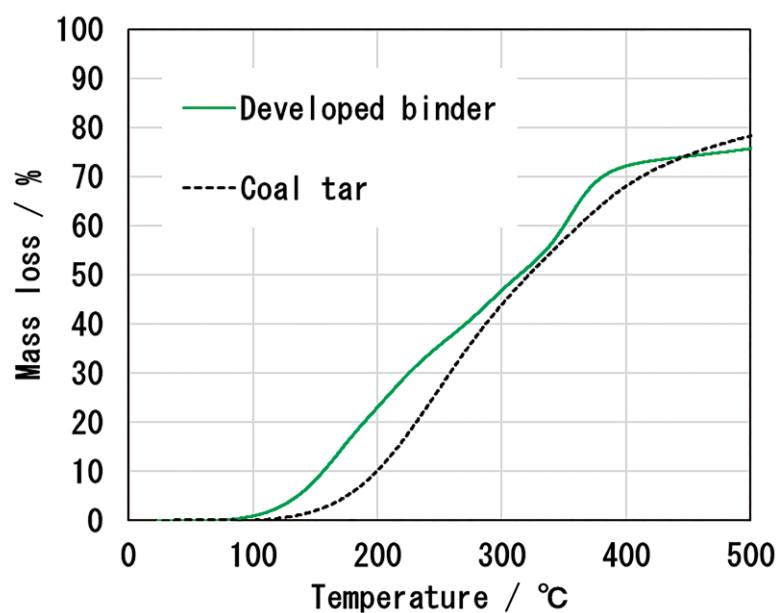


Fig. 3 (1) Thermogravimetric curves of each binders.

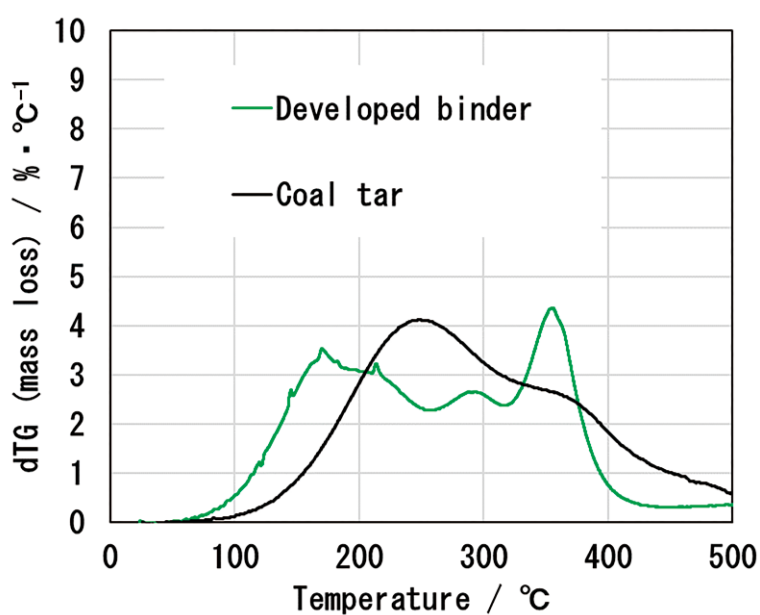


Fig. 3 (2) Differential thermogravimetric curves of each binders.

合物を含んでいるためである⁵⁾。開発バインダーは180～350℃にかけて幅広い温度域でコールタールと同等の緩慢な揮発挙動（最大dTG値約4%・℃⁻¹）を示した。

3・2 レオメーターによる評価結果と考察

図4(1)に、レオメーターで評価した各バインダーの熱間の軟化・硬化挙動を示す。100℃まではど

3・2 Evaluation of viscosity properties in shear system using rheometer

Figure 4 (1) shows the hot softening-hardening behavior evaluated with a rheometer. It can be seen that up to 100 °C., the viscosity of both binders is reduced by temperature, and generally exhibits a change equivalent to that of coal tar. In the temperature range of 100 °C or higher, both of the binders, the viscosity of the sample is extremely lowered. The binder sample between the measurement plates is dropped and

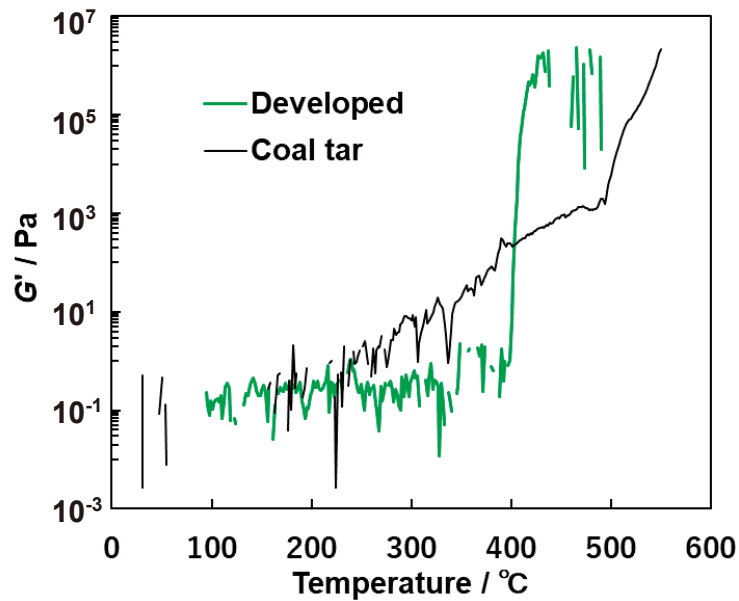


Fig. 4 (1) Hardening behavior of each binders.

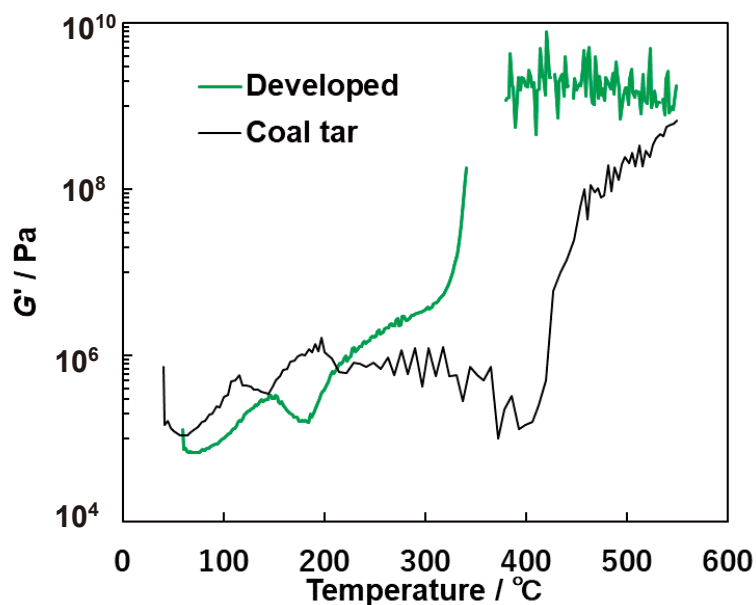


Fig. 4 (2) Hardening behavior of each pastes.

ちらも温度上昇とともに粘度が低下しており、開発バインダーは概ねコールタールと同等の変化を示した。100 °C以上の温度域では、両バインダー共に、サンプルの粘度が極端に減少した。この理由として、測定プレート間のサンプルが脱落・欠損することや、揮発によってサンプルの体積が低下したことが考えられる。しかしながら、コールタールは温度上昇に伴い 200 °C 程度から粘度の上昇がみられ、

missing and the volume is lowered by volatilization may be resulting in a low viscosity. In coal tar, however, the viscosity increased slowly from about 200 °C with the increase in temperature, and the polycondensation reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons, which is the main component, was expected to proceed. The developed binder, unlike coal tar, showed a sharp increase in viscosity at around 400 °C. This is considered to be because the composition of the low molecular weight novolac type phenol resin remaining at around

主成分である多環芳香族炭化水素の重縮合反応が進行していると考えられる。開発バインダーはコールタールと異なり、400℃近傍までは低粘度を維持しているが、400℃以上では急激な粘度上昇を示した。これは、この温度で残存しているノボラック型フェノール樹脂がコールタールと異なり単一組成であるため、特定の温度で急激に重縮合反応が進行することにより、粘度の急激な上昇が生じたためと考えられた。このように、400℃程度までは流動性を維持しつつ、それ以上の温度では急激に硬化する開発バインダーの特性は、マッド材の充填工程に適した理想的な挙動と考えられる。

図4(2)は、マッド材粉末部の100メッシュ篩下とバインダーを混練して調製したペーストについて、バインダー単味と同様の評価を行った結果を示す。ペーストの硬化挙動は、用いたバインダーの硬化挙動を強く反映しているが、開発バインダーペーストは、単味と同様に急激な硬化がみられ、どちらもG'の勾配が大きかった。一方、開発バインダーペーストのG'の急激な上昇がみられた温度は、開発バインダー単味よりも低下した。この理由として、温度上昇に伴い揮発量が増え、ペースト中の含液比が低下したことで、せん断抵抗が上昇したことが考えられる。すなわち、開発バインダーを適用したマッド材は、コールタールマッドよりも早期に強度を発現することが期待できる。

3・3 マッド材の熱安定性評価の結果と考察

表3に、80℃または100℃で3日間保持した後に、60℃で測定された各マッド材の押し出し圧の変化率をまとめた。開発品の押し出し圧の変化率は、80℃や100℃の加熱に対してそれぞれ1.7、2.1となり、加熱前よりも押し出し圧が上昇するものの、問題無く押し出すことができたが、一般的なレジンマッド材ではこのような比較的低温の加温条件でも硬化が進行しており、押し出し圧の測定が不可となった。マッド材が加温される状況として、マッド材使用時の設備内での加熱や、樋からの輻射熱等が考えられる。開発品にみられるコールター

400℃は均一である。400℃以上では急激な粘度上昇を示した。これは、この温度で残存しているノボラック型フェノール樹脂がコールタールと異なり単一組成であるため、特定の温度で急激に重縮合反応が進行することにより、粘度の急激な上昇が生じたためと考えられた。このように、400℃程度までは流動性を維持しつつ、それ以上の温度では急激に硬化する開発バインダーの特性は、マッド材の充填工程に適した理想的な挙動と考えられる。

Figure 4(2) shows the results of the same evaluation of paste samples. The hardening behavior of the developed binder paste shown as G' increase was rapid (large slope) and similar to hardening behavior of the developed binder. While the G' increase temperature of the developed binder paste was decreased for the developed binder. As a reason for this, it is considered that the shear resistance of the paste was increased due to a decrease in the liquid content ratio of the paste at an arbitrary temperature due to an increase in volatile components with an increase in temperature. It is expected that the developed binder clay will realize strength earlier than the coal tar clay.

3・3 Thermal stability evaluation of taphole clay

Table 3 summarizes the rate of change in the extrusion pressure of each taphole clay measured at 60℃ after holding at 80℃ or 100℃ for 3 days. The rate of change in extrusion pressure of the developed binder clay was 1.7 and 2.1 for heating at 80℃ and 100℃, respectively. Although the extrusion pressure increased more than that before heating, it could be extruded without any problems. However, in general resin clay, hardening progressed even under heating conditions at such relatively low temperatures, making it impossible to measure the extrusion pressure. Situations in which taphole clay is heated include heat insulation in equipment such as auger machine when taphole clay is used and radiant heat from slag or pig iron in trough. The excellent thermal stability equivalent to that of coal tar found in the developed binder contributes to the reduction of clogging by thermally

Table 3 Comparison of extruding pressure change of taphole clay with 3 days heat treatment at 80 °C or 100 °C

Condition	Conventional resin	Developed
Extrusion pressure ratio / 80 °C treated	Not extruded	1.7
Extrusion pressure ratio / 100 °C treated	Not extruded	2.1

ルと同等の優れた熱安定性は、現場でのマッド材の受熱による焼付きトラブルを減少させることが期待できる。

3・4 マッド材の熱硬化特性評価

図 5 (1), (2) に、雰囲気温度 300 及び 500 °C における各マッド材の強度発現を示す。図 5 (1) より、雰囲気温度 300 °C において、従来のレジンマッドは 20 min 後に測定上限値である 5 MPa の圧縮強度に達したが、開発マッドは 30 min 後も強度が零に近く、300 °C では全く硬化しなかった。また、図 5 (2) より、雰囲気温度 500 °C とすると、開発品は 5 min で硬化するが、コールタールマッドの硬化には約 30 min を要した。このように、開発マッ

set due to heat receiving of taphole clay in the actual usage.

3・4 Evaluation of thermohardening properties of taphole clay

Figure 5 (1) and (2) show the strrength increase of each taphole clay at furnace temperatures of 300 °C and 500 °C. From Fig. 5 (1), at a furnace temperature of 300 °C, the conventional resin clay reached a compressive strength of 5MPa, the upper limit of the measurement after 20 minutes. While the developed binder clay had a strength close to zero even after 30 minutes and did not cure at all at 300 °C. Further, as shown in Fig. 5 (2), when the furnace temperature is 500 °C, the developed binder clay is cured in about 5 minutes however the coal tar clay is cured after 30 minutes. Thus, it can be seen that the developed binder

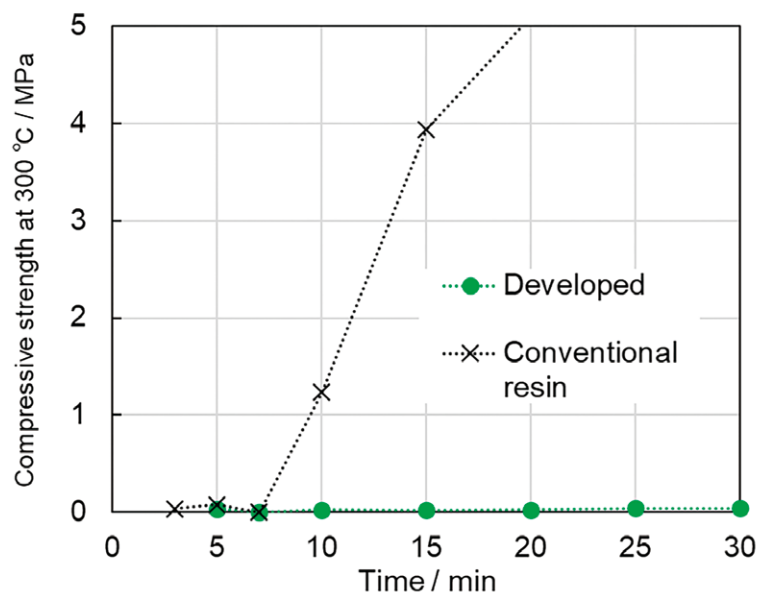


Fig. 5 (1) Hardening behavior of each taphole clays at 300 °C.

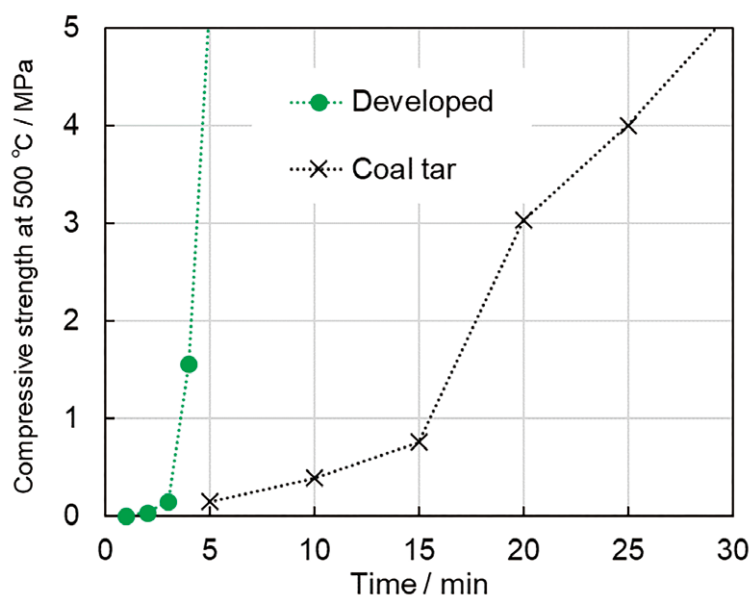


Fig. 5 (2) Hardening behavior of each taphole clays at 500 °C.

ドはコールタールマッドと従来のレジンマッドの中
間的な硬化挙動を示しており、従来のレジンマッド
よりも高炉内における可塑性に優れる一方、充填
後は炉内でコールタールマッドよりも早期に強度を
発現することが分かる。

3・5 1200 °C焼成後マッド材の曲げ / 圧縮強さ 及び見掛け気孔率

表 4 に、1200 °C 焼成後の各マッド材の曲げ強さ、
圧縮強さ、見掛け気孔率をまとめた。開発品はい
ずれの特性もコールタールマッドや従来のレジン
マッドと同等以上となり優れていた。

clay exhibits an intermediate hardening behavior with
respect to a coal tar clay and a conventional resin clay,
and is superior in plasticity in a blast furnace than a
conventional resin clay, while exhibiting a strength
earlier than a coal tar clay after plugging.

3・5 Evaluation of MOR, CCS and apparent porosity

Table 4 summarizes MOR and CCS, and
apparent porosity of each taphole clays after 1200 °C
firing. All of the developed binder clay showed superior
characteristics as well as those of coal tar clay,
conventional resin clay.

Table 4 Basic properties of taphole clays with each binders fired at 1200 °C

	Coal tar	Conventional resin	Developed
Modulus of rupture / MPa	5.5	4.8	6.8
Cold clushing strength / MPa	26.0	25.5	26.2
Apparent porosity / %	23.0	20.5	21.0

Binder	View of cut cross section	After binarization	Crack area %
Coal tar			2.9
Conventional resin			9.3
Developed			2.2

Fig. 6 Crack analysis after plugging of each taphole clays¹⁷⁾.

3・6 マッド材の熱間充填性の評価

図 6 に、各マッド材の熱間充填試験後の断面画像を、Image J で二値化処理した画像と併せて示

3・6 Hot plugging test

Figure 6 shows cross-sectional images after the hot-plugging test of the respective taphole clay in conjunction with the images treated with binarization

す¹⁷⁾。また、解析領域における亀裂の面積率についても併せて示しているが、開発品はコールタールマッドや従来のレジンマッドよりも亀裂面積率が低く、亀裂の発生が抑制されており、優れた充填性を有することが分かる。

3・7 揮発フェノールの評価

開発バインダーは、70℃に加熱しても検知管でフェノールを検知できず、容器内の気体中のフェノール濃度は検知管の検出下限値 0.5ppm 以下であり、臭気も少なかった。従来のレジンバインダーはフェノール検知管の検出上限値を振り切ったことから、少なくとも検出上限値 25ppm 以上のフェノールが容器内に生じており、臭気も明らかに強いものであった。

結 言

コールタールのような熱安定性と、フェノール樹脂のような早期の強度発現特性を有する環境配慮型のバインダーを使ったマッド材を開発した。開発品は、100℃で3日間保持しても押し出し圧の変化が殆どみられず、300℃硬化試験でも硬化しないため、従来のレジンマッドと比較してマッドガン内で硬化し難いことが期待できる。また、熱間圧入試験の結果から、開発マッドは従来のレジンマッドに比べて亀裂の少ない充填体が得られ、コールタールマッドと同等であった。一方で、コールタールよりも低温で硬化するため、充填後は早期に強度を発現する。焼成後の強度特性及び見掛け気孔率はコールタールマッドや従来のレジンマッドと同等以上である。また、70℃程度に加熱しても揮発フェノール濃度は 0.5ppm 以下と非常に低く、臭気も少ない。

前述の通り、コールタールは熱安定性に優れる多環芳香族炭化水素を多く含んでおり、耐火物のバインダーとして唯一無二の非常に優れた特性を有するのみならず、コークス製造時の副生物であり、製鉄プロセス内の資源循環の観点からも有用である。ゆえに、その有害性がもたらす負担が永らく

by Image J¹⁷⁾。The area ratio of the crack in the analysis region is also shown. It can be seen that the developed binder clay has superior plugging property, with less cracking than coal tar clay or conventional resin clay.

3・7 Evaluation of volatile phenol and odor

Since phenol could not be detected by the phenol detector tube even when the developed binder was heated to 70℃, the phenol level in the gas in the container was below 0.5ppm, which is the lower detection limit of the gas detector tube, and the odor was also small. It was proven that the conventional resin binder shaken out the display value of the phenol detector tube, and that phenol of the concentration over 25ppm occurred at least in the container. Also, the odor was obviously stronger than the developed binder.

Conclusion

An environmentally friendly taphole clay with thermal stability such as coal tar and early strength expression characteristics such as conventional phenolic resin was developed. The developed binder clay shows little change in extrusion pressure even when held for 3 days at 100℃ and does not harden in the 300℃ compared with the conventional resin clay. Therefore, there is less concern that it will become hard in the clay heating facility or that it will hardens in the mud gun by heating. Results of hot plugging test of developed clay showed crackless plugging compared with the conventional resin clay and close to coal tar clay. On the other hand, since it cures at a lower temperature than coal tar, it develops strength early after plugging. Strength and apparent porosity after calcination is equal to or higher than that of coal tar clay or conventional resin clay. Further, even when the binder temperature of 70℃, the volatile phenol level is very low as low as 0.5ppm or less, and the odor is also small. From these excellent characteristics of the developed binder contributes to the stabilization of the tapping process and the improvement of the working environment. Coal tar is not only a very good binder of refractory, but also a by-product in the production of coke, and is excellent from the viewpoint of utilization efficiency of materials. Therefore, it seems that there were aspects that have long been allowed for its hazard. However, the regulation of polycyclic aromatic hydrocarbons with carcinogenicity contained in coal tar has been strengthened worldwide for protection of

許容されてきた側面があるように思うが、コールタールに含まれる発がん性を有する多環芳香族炭化水素は、世界的にも規制が強化されてきており、作業環境の更なる改善または無人化が求められることは必定である。実際、近年の国内外における脱コールタールマッドに関する報告は再び増加しているように思う¹⁸⁻²¹⁾。開発品は、このような時代背景や、先達の開発から得られた貴重な開発指針に沿うものであり、従来のマッド材が解決できなかった課題を解決し得る優れた特性を有している。本開発品がマッド材の製造から高炉での使用に至る、一連の工程における作業環境の改善と高炉操業の安定化に大きく貢献できるものと期待している。

文 献

- 1) 耐火物手帳：耐火物技術協会, 227 Figure II .3.9-2
- 2) 岡本寛己, 藤井謙治, 池田文恵：耐火物, **57** [5] 252-261 (2005).
- 3) 村上 弘陽：燃料協会誌, **66** 448-458 (1987).
- 4) American cancer society: <https://www.cancer.org/cancer/understanding-cancer/history-of-cancer/modern-knowledge-and-cancer-causes.html> (2024 年 2 月 19 日)
- 5) J. H. J. Roelofzen, K. K. H. Aben, U. T. H. Oldenhof, P. J. Coenraads, H. A. Alkemade, P. C. M. van de Kerkhof, P. G. M. van der Valk, L. A. L. M. Kiemeney: JID, **130** [4] 953-961 (2010).
- 6) 及川伸二, 大西志保, 村田真理子, 平工雄介, 川西正祐: Environ. Mutagen Res., **26** 125-133 (2004).
- 7) Japanease ministry of the environment: <https://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt1/1-2-2-22.pdf> (2024 年 2 月 19 日)
- 8) 杉田 清：製鉄・製鋼用耐火物 - 高温への挑戦の記録 -, 地人書館, 157-160 (1995).
- 9) 桑野恵二, 矢場田武, 堀 隆一, 下村興治, 岡田利武, 落合勇司, 大森平男, 須賀 誠：

workers, and further improvement or change to unmanned work environment are clear goal for blast furnace operation in the future. In fact, there seems to be an increasing number of reports about a taphole clay without coal tar¹⁸⁻²¹⁾. The developed binder and taphole clay has been developed in line with the background of taphole clay usage and the conventional development history, and shows excellent characteristics that can solve problems that the conventional taphole clay could not solve, and it is expected that it can contribute to improvement of working environment and stabilization of blast furnace operation in a series of processes from the manufacture of taphole clay to the use in blast furnace.

References

- 1) TAIKABUTSU TECHO: TARJ, 228 Figure II .3.9-2
- 2) H. Okamoto, K. Fujii, F. Ikeda: TARJ, **64** 17-19 (2004).
- 3) K. Murakami: J. Fuel Soc. Jpn., **66** [6] 448-458 (1987).
- 4) American cancer society: <https://www.cancer.org/cancer/understanding-cancer/history-of-cancer/modern-knowledge-and-cancer-causes.html> (19/2/2024)
- 5) J. H. J. Roelofzen, K. K. H. Aben, U. T. H. Oldenhof, P. J. Coenraads, H. A. Alkemade, P. C. M. van de Kerkhof, P. G. M. van der Valk, L. A. L. M. Kiemeney: JID, **130** [4] 953-961 (2010).
- 6) S.Oikawa, S. Ohnishi, M. Murata, Y. Hiraku, S. Kawanishi: Environ. Mutagen Res., **26** 125-133 (2004).
- 7) Japanease ministry of the environment: <https://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt1/1-2-2-22.pdf> (19/2/2024)
- 8) K. Sugita: Refractories for Iron and Steelmaking A History of Battles over High Temperature, CHIJIN SHOKAN CO., LTD. 157-160 (1995).
- 9) K. Kuwano, T. Yabada, R. Hori, K. Shimomura, T. Okada, Y. Ochiai, H. Oomori, M. Suga: CAMP-ISIJ, **4** [1] 172 (1991).
- 10) K. Shimomura, T. Okada, H. Oomori, M. Suga, T. Yamamura: Shinagawa technical reports, **35** 129-140 (1992).
- 11) Jap. Patent Application 3988157
- 12) Jap. Patent Application 4705548
- 13) S. Miyaji, T. Hirano, Y. Ootsubo, S. Miyajima:

CAMP-ISIJ, **4** [1] 172 (1991).

- 10) 下村興治, 岡田利武, 大森平男, 須賀誠, 山村隆: 品川技報, **35** 129-140 (1992).
- 11) 特許 第 3988157 号
- 12) 特許 第 4705548 号
- 13) 宮地 祥, 平野貴之, 大坪祐二, 宮島正吾: 耐火物, **74** [1] 18-19 (2022).
- 14) S. Miyajima: Proceedings of UNITECR2019, 14-A-11.
- 15) 宮島正吾, 森川勝美, 大坪祐二, 松永隆志: 第 9 回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 42-51 (2021).
- 16) 耐火物手帳: 耐火物技術協会, 229 Figure II .3.9-4
- 17) S. Miyajima, Y. Ohtsubo, K. Morikawa, K. Goto, and T. Matsunaga : Proceedings of UNITECR2023, pp301-302.
- 18) 山本悠雅, 飯田貴志: 耐火物, **75** [1] 6-7(2023).
- 19) T. Joly, R. Isenbarger, S. Draper: Proceedings of UNITECR2023, 246-247.
- 20) I. J. Cameron, S. Ramjee, A. M. Garbers-Craig: Proceedings of UNITECR2023, pp.248-249.
- 21) T. M. Oliveira, A. S. Ribeiro, P. B. Neto, E. H. M. Nunes: Proceedings of UNITECR2023, pp.254-257.

TAIKABUTSU, **74** [768] 18-19 (2021).

- 14) S. Miyajima: Proceedings of UNITECR2019, 14-A-11.
- 15) S. Miyajima, K. Morikawa, Y. Ohtsubo, T. Matsunaga : proceedings of the 9th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan 42-51 (2021).
- 16) TAIKABUTSU TECHO: TARJ, 229 Figure II .3.9-4
- 17) S. Miyajima, Y. Ohtsubo, K. Morikawa, K. Goto, and T. Matsunaga : Proceedings of UNITECR2023, pp301-302.
- 18) Y. Yamamoto, T. Iida: TAIKABUTSU, **75** [1] pp.6-7 (2022).
- 19) T. Joly, R. Isenbarger, S. Draper: Proceedings of UNITECR2023, pp.246-247.
- 20) I. J. Cameron, S. Ramjee, A. M. Garbers-Craig: Proceedings of UNITECR2023, pp.248-249.
- 21) T. M. Oliveira, A. S. Ribeiro, P. B. Neto, E. H. M. Nunes: Proceedings of UNITECR2023, pp.254-257.