

# アルミナ - マグネシア質流し込み材骨材としての 廃触媒アルミナの有効活用と性能評価

## Effective utilization and performance evaluation of waste alumina catalyst as aggregate for alumina-magnesia castable

井手浩二\*, 神尾英俊\*\*, 清水公一\*\*\*, 江上雅之\*\*\*\*

Koji IDE\*, Hidetoshi KAMIO\*\*, Koichi SHIMIZU\*\*\* and Masayuki EGAMI\*\*\*\*

### 要 旨

脱炭素化手段のうち、省資源・再生資源の利用を目的に、触媒として使用された後の多孔質アルミナを、溶鋼鍋内張り流し込み耐火物への適用を検討した。廃触媒アルミナ添加量の増加に伴い、曲げ強さとかさ密度が低下した。また、見掛気孔率が増加し、耐スラグ性の低下を招いた。一方、廃触媒アルミナを適量添加した場合、耐熱衝撃性試験において、材料全体の亀裂発生・進展が抑制されることが確認された。このように、廃触媒アルミナの耐火物原料としての利用は、原料特性を理解し、強度と耐スラグ性の低下を抑え、耐熱衝撃性や熱伝導率などの利点を活かす配合設計により可能であり、環境負荷低減に貢献する有効な手段である。

### Abstract

As one of the decarbonization measures aiming to save and recycle resources, an attempt was made to apply porous alumina, previously used as a catalyst, to castable refractories for steel ladle linings. With the increasing addition of a waste alumina catalyst, both the modulus of rupture and bulk density decreased, while apparent porosity increased, resulting in deterioration of slag corrosion resistance. On the other hand, when an appropriate amount of waste alumina catalyst was added, crack initiation and propagation throughout the material were suppressed in thermal shock resistance tests. The utilization of the waste alumina catalyst as a refractory raw material is feasible through a formulation design that accounts for the material characteristics, minimizes reduction in strength and slag corrosion resistance, and leverages advantages such as thermal shock resistance and thermal conductivity. This approach represents an effective means of reducing environmental impact.

## 1 緒言

製鉄所や産業廃棄物焼却炉を含む各種高温工業設備において、内張り材として使用される耐火物は、設備の安定稼働および生産性維持に不可欠な材料である。これらの耐火物は、アルミナやマグネシアといった高温熱処理された原料を用いて製造されるが、電融（溶融）や焼成といったプロセスは多大なエネルギーを消費し、結果として相当量のCO<sub>2</sub>を排出する。既報<sup>1)</sup>によれば、電融アルミナの

## 1 Introduction

In various high-temperature industrial facilities, including steelworks and industrial waste incinerators, refractories used as lining materials are indispensable for stable operation and productivity maintenance. These refractories are manufactured using raw materials such as alumina and magnesia that have undergone processing at high temperatures. However, processes such as electric fusion (melting) and sintering consume a large amount of energy and consequently emit a significant amount of CO<sub>2</sub>.

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター マネージャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories  
\*\* 技術研究所 共通基盤研究センター センター長 Center Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories  
\*\*\* 技術研究所 製品プロセス研究センター センター長 Center Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories  
\*\*\*\* 技術研究所 所長 Senior General Manager, Technical Research Laboratories

製造における CO<sub>2</sub> 排出量は 3,198 kg CO<sub>2</sub>・t<sup>-1</sup>、焼結（焼成）アルミナでは 1,148 kg CO<sub>2</sub>・t<sup>-1</sup> と推定されている。この課題に対し、耐火物原料の循環利用、すなわち使用済み耐火物を回収、処理、再資源化の取り組みが、製鉄所を中心に実施されている。

また、高温設備における作業時には、耐火物を通じた放散熱に起因するエネルギー損失が起これ、これに対する技術の導入も求められており、この課題に対し、多孔質アルミナ原料を新規に開発し、流し込み材に適用する研究が報告されている<sup>2)</sup>。

このように CO<sub>2</sub> 排出量削減や省エネルギー化は産業界における喫緊の課題である。本研究では、石油精製で触媒担体として使用され、その役割を終えた多孔質廃触媒アルミナを耐火物原料として有効活用する可能性を検討した。廃触媒アルミナは、既存の耐火物原料とは異なり、多孔質であるため、耐火物流し込み材としての混練特性、物理特性に影響を及ぼす可能性がある。我々は、アルミナ-マグネシア質流し込み材を対象として、焼結アルミナ骨材の一部を廃触媒アルミナに置換した場合の材料特性変化を評価し、耐火物原料としての廃触媒アルミナ適用の有効性を明らかにすることを試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 試験配合

溶鋼鍋に使用されるアルミナ-マグネシア質流し込み材は 90 mass% アルミナと 7 mass% マグネシアをベースとし、焼結アルミナを骨材、アルミナセメントを結合剤として、シリカヒューム、その他の添加剤を適切な割合で配合する。試験配合では、このベース配合における骨材成分である焼結アルミナの一部あるいは全部を廃触媒アルミナに代替することにより調製した。廃触媒アルミナのかさ密度は焼結アルミナの約 3 分の 1 と低いため、焼結アルミナ 1 に対して、廃触媒アルミナを 1/3 の重量比で配合することにより、ほぼ同等のかさを保った。各試験配合の詳細を表 1 に示す。各配合材料を混練後、タップフロー値 165 ~ 175 mm となるように、添加水分量を調整した。

According to a previous report<sup>1)</sup>, CO<sub>2</sub> emissions from producing fused alumina are estimated to be 3,198 kg CO<sub>2</sub> per ton, and those from sintering of alumina are also estimated as 1,148 kg CO<sub>2</sub> per ton. In response to this issue, efforts to recycle refractory raw materials, i.e., collecting, processing, and re-utilization of used refractories, have been implemented mainly in steelworks.

Furthermore, during operation in high-temperature facilities, energy loss due to heat dissipation through refractories occurs, and technologies to mitigate this loss are also required. In response to this challenge, the development of new porous alumina raw materials and their application to castables has been reported<sup>2)</sup>.

Thus, reducing CO<sub>2</sub> emissions and energy savings are pressing issues in industry. This study examined the potential effective utilization of porous waste alumina catalyst, used as a catalyst support in petroleum refining, and exceeded its usable limit, as a refractory raw material. Unlike existing refractory raw materials, the waste alumina catalyst is porous and may influence the kneading characteristics and physical properties when used in castable refractories. We examined changes in material properties when replacing part of the sintered alumina aggregate with the waste alumina catalyst in alumina-magnesia castables and tried to clarify the effectiveness of applying the waste alumina catalyst as a raw material for refractories.

## 2 Experimental methods

### 2.1 Aggregate composition of prepared test castable

Alumina-magnesia castables used in steel ladles are formulated with 90 mass% alumina and 7 mass% magnesia as the base composition, mixed with sintered alumina aggregates, alumina cement as binder, silica fume, and other additives in appropriate amounts. In the aggregate composition, the castables were prepared by partially or entirely substituting sintered alumina aggregate with waste alumina catalyst. Since the bulk density of the waste alumina catalyst is approximately one-third of the sintered alumina, a comparable volume was maintained by incorporating the waste alumina catalyst at one-third the weight ratio relative to sintered alumina. Details of each aggregate composition are shown in **Table 1**. After kneading the constituent materials, the water content was adjusted to achieve a tap flow value ranging from 165 to 175 mm.

**Table 1 Aggregate composition of prepared test castable materials A to D**

Castable material		A*	B	C	D
Sintered alumina (SA)	/mass%	3a**	2a	a	0
Waste alumina catalyst (WAC)		0	a/3	2a/3	a

\* Base composition of castable : 90 mass%  $Al_2O_3$  - 7 mass% MgO.

\*\* Value of "a" (mass%) :  $5 < a < 10$

## 2.2 実験装置

各配合材料は  $40 \times 40 \times 160$  mm の形状に成形後、 $110$  °C で 24 h 乾燥、 $1000$  °C および  $1500$  °C で 3 h 焼成の 3 種の熱処理を施した後に曲げ強さ、線変化率、かさ密度および見掛気孔率の測定・評価を行った。熱伝導率測定は、 $65 \times 114 \times 230$  mm 形状の試験体を用い、 $1000$  °C で 3 h 焼成後、熱線法により行った。

次に、るつぼ形状に成形した試験体を  $1600$  °C で 12 h 焼成した後、転炉スラグを充填し、同温度で 12 h 保持することにより、耐スラグ性試験を実施した。試験後、るつぼ中心部を含む縦断面で切断し、切断面からスラグによる溶損および浸潤部の面積を測定し、耐スラグ性の指標とした。

耐熱衝撃性は、拘束下での片面急速加熱試験<sup>3)</sup>方法(図 1)により実施した。試験は、 $65 \times 114 \times 230$  mm 成形体を、 $300$  °C で 5 h 加熱後、長手方向を上下に機械的に拘束した状態で行った。加熱は、昇温速度  $200$  °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup> で  $1600$  °C まで行い、10 min 間保持後、10 min 間冷却するサイクルを計 6 回繰り返した。尚、上下方向拘束のため、初回加熱時に、1 MPa の応力を付加し、2 ~ 4 回目の各加熱開始時に応力を 3 MPa ずつ増加させ、5 および 6 回目は、加熱開始時の応力を変更せずに試験を実施した。試験中、加熱面の側面を定点カメラで一定時間毎に撮影した。

デジタル画像相関法を用いて、得られた画像を解析し、熱衝撃試験の進行に伴い変化する試験体表面のひずみ分布を取得した。

## 2.2 Experimental apparatus

Each material was molded into specimens with dimensions of  $40 \times 40 \times 160$  mm, dried at  $110$  °C for 24 h, then fired at  $1000$  °C or  $1500$  °C for 3 h, followed by measurement and evaluation of modulus of rupture, permanent linear change, bulk density, and apparent porosity. Thermal conductivity was measured by the hot wire method using specimens of  $65 \times 114 \times 230$  mm rectangular solid shape, after firing at  $1000$  °C for 3 h.

Slag corrosion resistance tests were conducted by using crucible-shaped specimens fired at  $1600$  °C for 3 h, filled with the converter slag, and maintained at the temperature for 12 h. After the test, the specimens were cut in the longitudinal section, including the crucible center, and the areas of both worn-out by corrosion and slag infiltrated in the cut surface were determined as indicators of slag corrosion resistance.

Thermal shock resistance was evaluated by a one-sided rapid heating test under restraint<sup>3)</sup> (Fig. 1). A  $65 \times 114 \times 230$  mm size specimen was heated at  $300$  °C for 5 h, then mechanically restrained in the longitudinal direction before rapid heating. Heating was performed up to  $1600$  °C at a rate of  $200$  °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, followed by a 10 min holding period and a 10 min cooling period. This cycle was repeated six times in total. During the initial heating, a stress of 1 MPa was applied due to restraint, increasing by 3 MPa at the start of the second to fourth heating cycles. The fifth and sixth cycles were conducted without changing the applied stress at the start. The side of the heated surface was photographed at a fixed time interval using a digital camera installed at a stationary observation point.

Using the digital image correlation method, the strain distribution on the specimen surface changing with thermal shock progress was obtained from the images.

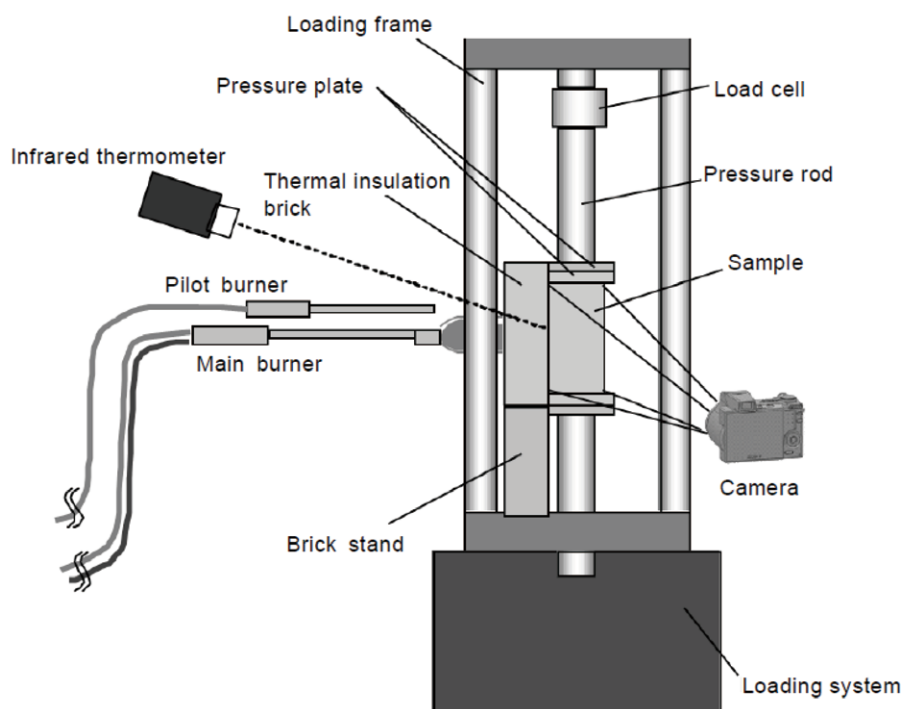


Fig. 1 Schematic illustration of thermal shock test equipment.

試験体に亀裂が発生した場合、その部分のひずみ量が急激に増加するため、亀裂の発生および大きさの評価が可能となる。

また、亀裂の定量的評価のため、加熱 6 回目終了時点における亀裂指数を定義した。

$$\text{亀裂指数} = \frac{\text{(ひずみ量が 0.02 以上の評価点の数)}}{\text{(全評価点の数)}}$$

見掛のひずみ量が 0.02 以上のデータに限定したのは、熱膨張によるひずみを含めずに亀裂によるひずみのみを抽出するためである。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 廃触媒アルミナの特性評価

図 2 に焼結アルミナおよび廃触媒アルミナの外觀写真を示す。焼結アルミナは角張った形状であるのに対し、廃触媒アルミナは大きさが比較的均一（粒径は 3 から 6 mm の範囲）な球状粒子であることが確認された。

焼結アルミナ(SA) および廃触媒アルミナ(WAC)のかさ密度、見掛気孔率および構成成分分析結果

When cracks occurred in the specimen, strain locally increased sharply, making it possible to determine the location and size of the cracks.

For quantitative evaluation of cracking, a crack index was defined at the end of the sixth heating cycle as:

$$\text{Crack index} = \frac{\text{(the number of evaluation points where strain} \geq 0.02\text{)}}{\text{(the number of evaluation points)}}$$

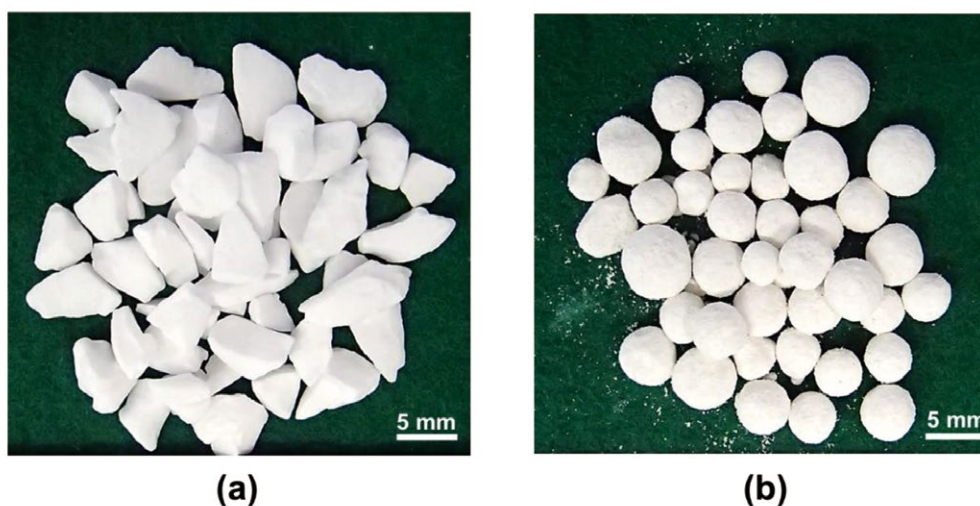
Only strain data equal to or greater than 0.02 were extracted to exclude strains caused by thermal expansion and isolate crack-induced strains.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Characterization of waste alumina catalyst

Figure 2 shows the appearance of sintered alumina and waste alumina catalyst. Sintered alumina has an angular shape, whereas waste alumina catalyst consists of comparatively uniform spherical particles with a diameter from 3 to 6 mm.

Table 2 summarizes the bulk density, apparent porosity, and compositional analysis results of sintered alumina (SA) and waste alumina catalyst (WAC). As previously stated, the WAC has a bulk density of 1.33, approximately one-third of that of



**Fig. 2** Appearance of alumina aggregate raw materials for alumina-magnesia castable (a) sintered alumina (SA) and (b) waste alumina catalyst (WAC).

を表 2 に示す。前述のとおり WAC のかさ密度は 1.33 であり、SA のかさ密度 3.60 の約 1/3 の低い値であった。一方、WAC の見掛気孔率 66.5 % は、SA の見掛気孔率より高い値であった。また、両原料とも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 99.3 % 以上と高く、不純物の少ない高純度アルミナであることが確認された。

the SA, which is 3.60. On the other hand, the apparent porosity of the WAC was 66.5 %, higher than that of the SA. Both materials had a high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content exceeding 99.3 %, confirming their high purity with few impurities. X-ray diffraction (XRD) results shown in **Fig. 3** indicate that both materials contain the high-temperature stable  $\alpha$ -alumina phase. Only the SA showed a trace amount of intermediate phase, such as diaoyudaoite. This

**Table 2** Composition and density of alumina aggregate raw materials for alumina-magnesia castable (a) sintered alumina (SA) and (b) waste alumina catalyst (WAC)

Aggregate raw material		Sintered alumina (SA)	Waste alumina catalyst (WAC)
Composition /mass%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6	99.3
	Na <sub>2</sub> O	0.18	0.14
	lg-loss	0.02	0.22
Bulk density /g·cm <sup>-3</sup>		3.60	1.33
Apparent porosity /%		3.7	66.5

図 3 に示す X 線回折 (XRD) による分析結果から、両原料ともに高温安定相である  $\alpha$ -アルミナ相のみが検出された。また、SA にのみ微量の釣魚島石 (Diaoyudaoite) が検出された。これは両原料の焼成温度や Na<sub>2</sub>O 分布状態の違いによるものと考えられた。

difference is considered to arise from differences in firing temperature and Na<sub>2</sub>O distribution between the two materials.

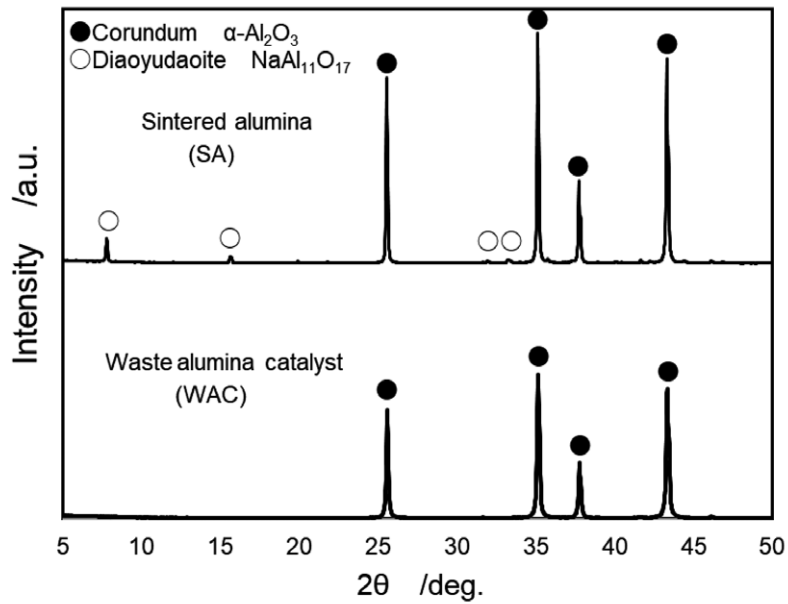


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of alumina aggregate raw materials.

### 3.2 混練特性

図4に、タップフロー値が165～175 mmとなるように調整した場合のWAC添加量と添加水分量の関係を示す。WAC添加量の増加に伴い、必要な添加水分量は増加しており、WAC無添加の材料Aと比較して、WACを"a" mass%添加した材料Dは、約2倍の添加水分量となった。

### 3.2 Kneading properties

Figure 4 shows the relationship between the amount of WAC added and the water content adjusted to achieve a tap flow value of 165–175 mm. The necessary water amount increased with increasing WAC content, and compared to the additive-free material A, material D (containing "a" mass% of WAC) required twice the water content.

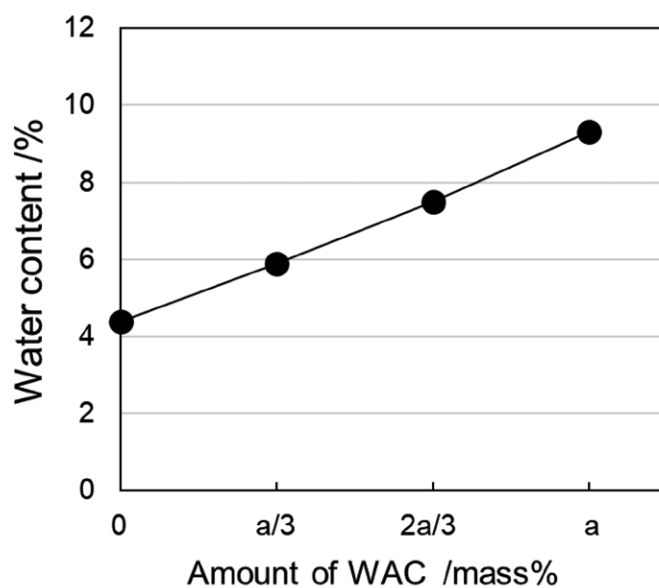


Fig. 4 Determined water content for kneading to adjust the tap flow value of 165 to 175mm by adding an amount of WAC.

### 3.3 物理特性

図 5(a) に、110 °C 乾燥、1000 °C 焼成および 1500 °C 焼成材の曲げ強さと WAC 添加量の関係を示す。WAC 添加量の増加に伴い、全般的に曲げ強さは低下傾向を示したが、特に 1500 °C 焼成材の強度低下が大きかった。次に図 5(b) に 1500 °C 焼成材の線変化率と WAC 添加量の関係を示す。WAC 添加量の増加に伴い、線変化率は低下する傾向を示した。

### 3.3 Physical properties

Figure 5(a) and (b) shows the modulus of rupture of specimens heat-treated in the various conditions, and the permanent linear change of specimens fired at 1500 °C, as a function of WAC addition. Overall, the modulus of rupture decreased with increasing the WAC content, particularly greatly in the specimen fired at 1500 °C. The permanent linear change also showed a decreasing trend with the WAC content.

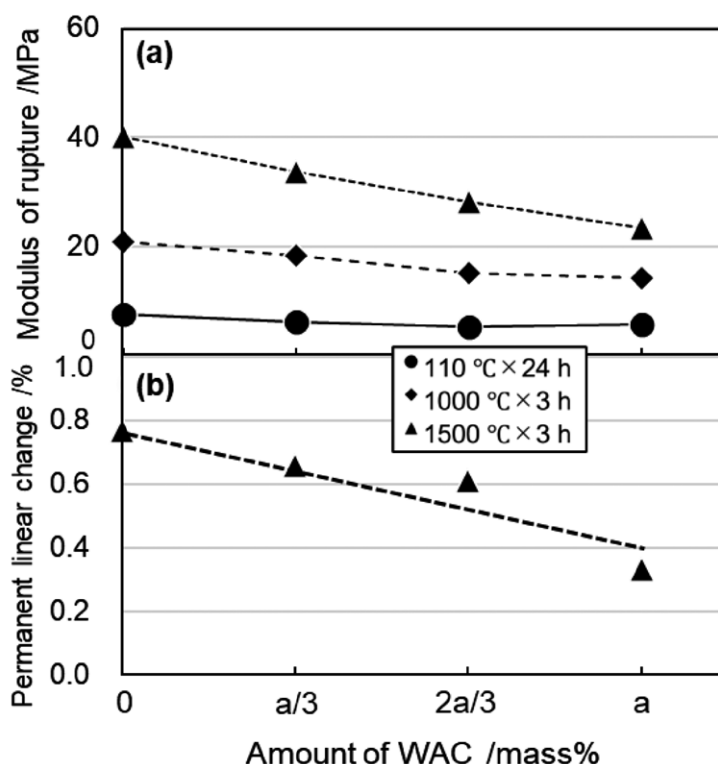


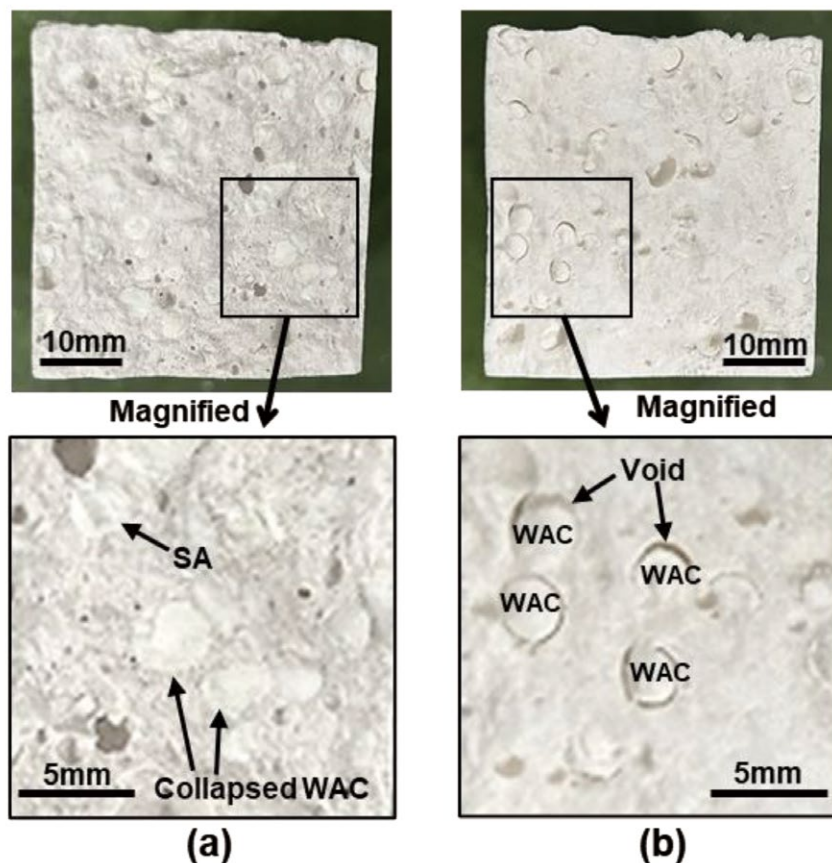
Fig. 5 Effect of WAC content on modulus of rupture (a) and permanent linear change (b) of alumina-magnesia refractory with various treatments.

図 6 に、材料 C (WAC 2a/3 mass% 添加) の 1000 および 1500 °C 焼成材の曲げ強さ測定後破断面のマクロ写真を示す。1000 °C 焼成材では、骨材としての WAC 自体が破断している様子が確認された。これは、WAC の強度がマトリックス相よりも低いことを示唆している。もう一方の骨材である焼結アルミナ (SA) の強度はマトリックス相より高

Figure 6 (a) and (b) shows macroscopic fracture surfaces after the rupture test of material C (with 2a/3 mass% WAC) fired at 1000 and 1500 °C, respectively. At 1000 °C, fracture of the WAC aggregate was observed, indicating that the strength of the WAC is lower than that of the matrix phase. In contrast, the sintered alumina (SA) aggregate exhibited higher strength than the matrix phase and did not fracture; instead, delamination was observed

く、骨材 (SA) は破断せず、骨材とマトリックスの界面に剥離がみられた。また 1500 °C 焼成材では、WAC 骨材の周囲に比較的大きな空隙が多数観察された。

at the interface between the aggregate and matrix. Further, relatively large voids around every WAC aggregate were observed in the specimen fired at 1500 °C.



**Fig. 6** Bending fracture surfaces (upper row) of material C (WAC: 2a/3 mass% addition) fired at 1000 °C (a) and 1500 °C (b) for 3 h, and their magnified views of the squared part in the upper row in the bottom row.

図 7(a) および (b) に、110 °C 乾燥、1000 °C 焼成、および 1500 °C 焼成材のかさ密度 (a) および見掛気孔率 (b) と WAC 添加量の関係を示す。(a)、(b) において、全般的に WAC 添加量の増加に伴い、かさ密度は単調に低下し、見掛気孔率は単調に増加する傾向が認められた。これは、骨材の WAC が SA と比較して低かさ密度かつ高气孔率である特性に起因するものである。

Figure 7(a) and (b) shows the variation of the bulk density and the apparent porosity with the WAC addition for specimens dried at 110 °C and fired at 1000 °C and 1500 °C. Both bulk density and apparent porosity decreased and increased monotonically with the WAC content, respectively. This is due to the WAC aggregates having lower bulk density and higher porosity than the SA.

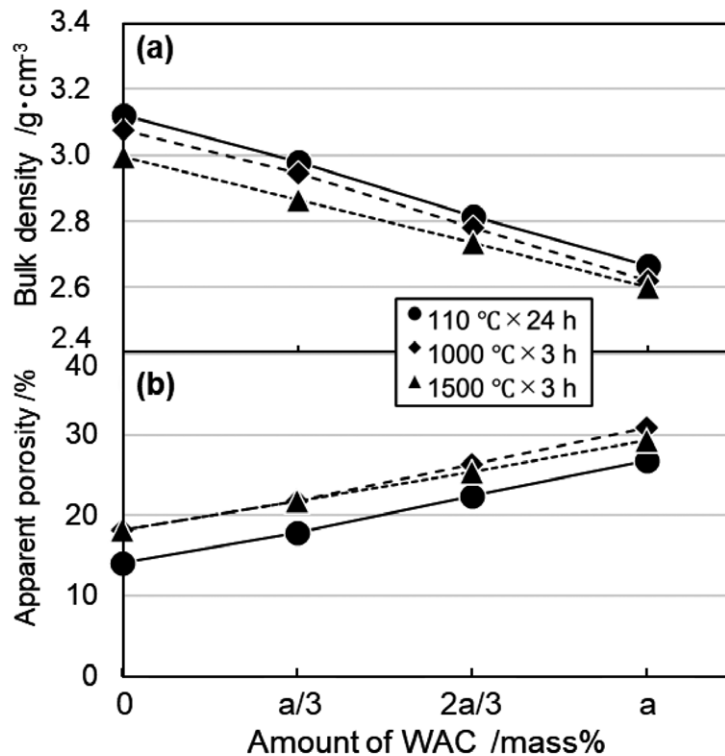


Fig. 7 Effect of WAC content on bulk density (a) and apparent porosity (b) of alumina-magnesia refractory with various treatments.

### 3.4 耐スラグ性

図 8(a) ~ (d) に、1600 °C で 12 h 焼成したるつぼ状試験片 (材料 A ~ D) における耐スラグ性試験後の試験片中心線を含む断面写真を示す。また、図 9 に、各材料の溶損面積およびスラグ浸潤面積を示す。溶損面積およびスラグ浸潤面積は、図 8 に示す断面写真を画像解析ソフトウェア「ImageJ」を用いて、それぞれ定量的に算出した。まず、溶損面積、スラグ浸潤面積、およびスラグ投入用るつぼ試験体の孔部断面積 (図 8 の上部説明図に点線で示す領域で実測値は 24 cm<sup>2</sup>) の合計 (以下、値①) を求めた。次に、溶損面積と孔部断面積 (24 cm<sup>2</sup>) の合計 (以下、値②) を算出した。溶損面積は、値②から孔部断面積を差し引くことで求め、スラグ浸潤面積は、値①から値②を差し引くことで算出した。

### 3.4 Slag corrosion resistance

Figure 8(a) to (d) shows the longitudinal cut surface, including the centerline of the crucible corrosion test specimen (for materials A to D), after the slag corrosion resistance test at 1600 °C for 12 h. Figure 9 shows the areas of corrosion worn-out and infiltrated by slag. By analyzing the image of pictures (a) to (d) using software "ImageJ", the areas of corrosion worn-out and infiltrated by slag were quantitatively determined as follows. at first, the sum of total corrosion area worn-out and infiltrated, and the inner pore of crucible poured molten slag (measured as 24 cm<sup>2</sup>, area squared by dotted line in the top figure of Fig. 8) was calculated as value ①, then, the sum of worn-out area and the inner pore section area (24 cm<sup>2</sup>) was calculated as value ②. Finally, the worn-out area was determined by subtracting 24 cm<sup>2</sup> from the value ②, and the infiltrated area was obtained by subtracting the value ② from the value ①.

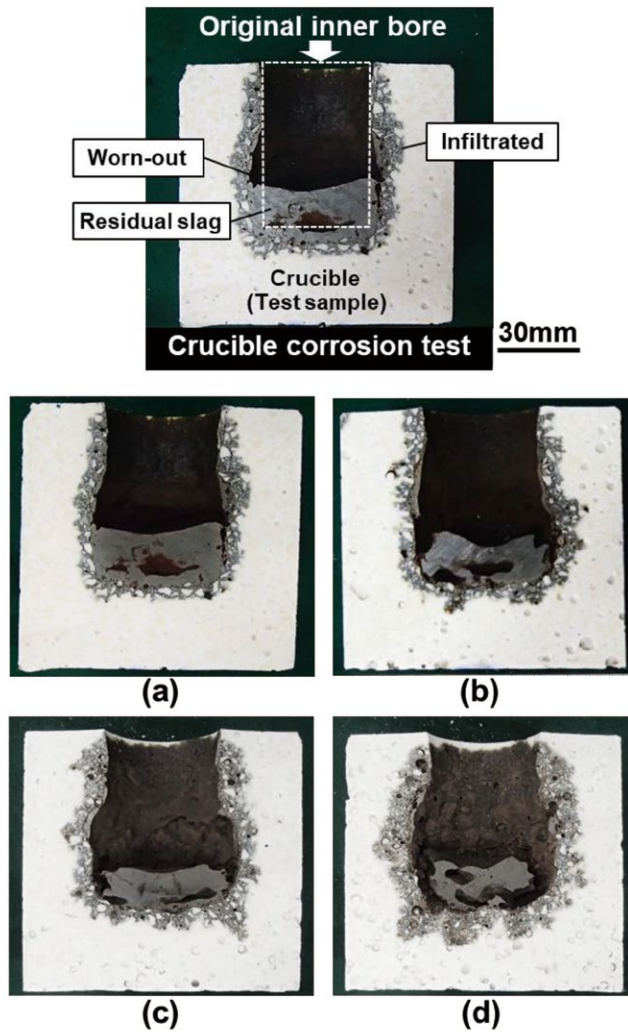


Fig. 8 Results of the crucible corrosion test showing a vertical cross-sectional view in the alumina-magnesia refractory fired at 1600 °C for 12 h (materials A to D for (a) to (d), respectively). Based on these images, the corroded area was determined, including both slag-infiltrated and worn-out areas, using the image analysis software “ImageJ”.

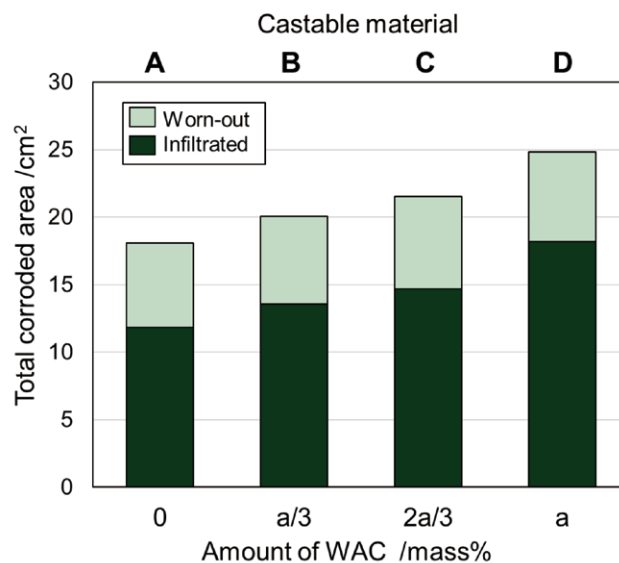


Fig. 9 Effect of WAC content on the slag corrosion resistance of alumina-magnesia refractory fired at 1600 °C for 12 h.

結果として WAC 添加量の増加に伴い、溶損面積および浸潤面積の合計値は増加する傾向が認められた。特に、WAC 添加量が多い材料 D では、材料 A～C と比較して浸潤面積の増大が見られた。また、材料 A ではスラグが比較的均一に深く浸潤しているように見えたのに対し、WAC を添加した材料 B～D では、WAC 骨材周囲に局部的にスラグ浸潤が増大している様子が観察された。

### 3.5 耐熱衝撃性試験

拘束条件下における耐熱衝撃性試験により、試験中の亀裂発生および進展を評価した。図 10 は、試験中に測定される試験体加熱面および非加熱面側の温度変化を示す。片面において加熱・冷却が繰り返され、各サイクルの最高温度は約 1600 °C に達した。図中の矢印で示す各タイミングにおいて、図 11 に示すひずみ分布図を取得した。これらは、加熱・冷却 6 サイクルにおける各加熱終了時点での試験体表面のひずみ分布を示しており、輝度が高い高ひずみ領域における亀裂発生箇所に対応している。

The total corrosion area (worn-out and infiltrated) tended to increase with increasing WAC content, as shown in Fig. 9. In particular, the material D with the highest WAC addition showed the largest infiltration compared to the materials A to C. Also, slag was relatively uniformly infiltrated deeply into the material A, whereas the materials B to D with the WAC addition showed a rather non-uniform rate, part by part, with increasing the rate by meeting WAC aggregates.

### 3.5 Thermal shock resistance test

Crack initiation and propagation were monitored and detected during thermal shock resistance tests under constrained conditions. Figure 10 shows temperature changes of the test specimen on both heating and back surfaces during the test. Heating and cooling were repeated on one side; the highest temperature in each cycle reached about 1600 °C. At each point indicated by the arrows in the figure, the strain distribution image shown in Fig. 11 was obtained. These images represent the surface strain distribution of the specimen at the end of each heating phase during the six heating-cooling cycles. The high brightness part in the image corresponds to the high strain that occurred, which tends to associate with the initiation of cracks. In the material A without the WAC addition, parallel cracks appeared from the initial heating cycle on the heated surface. These cracks grew with increasing cycles,

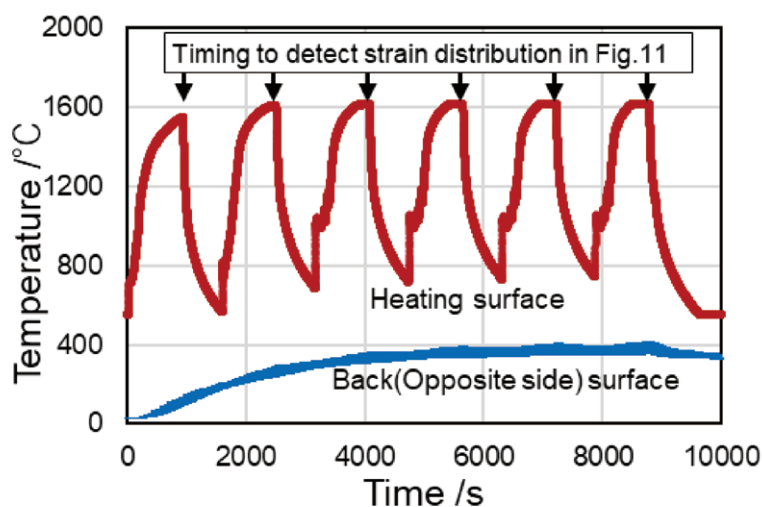


Fig. 10 Example of measured temperature variation during thermal shock test.

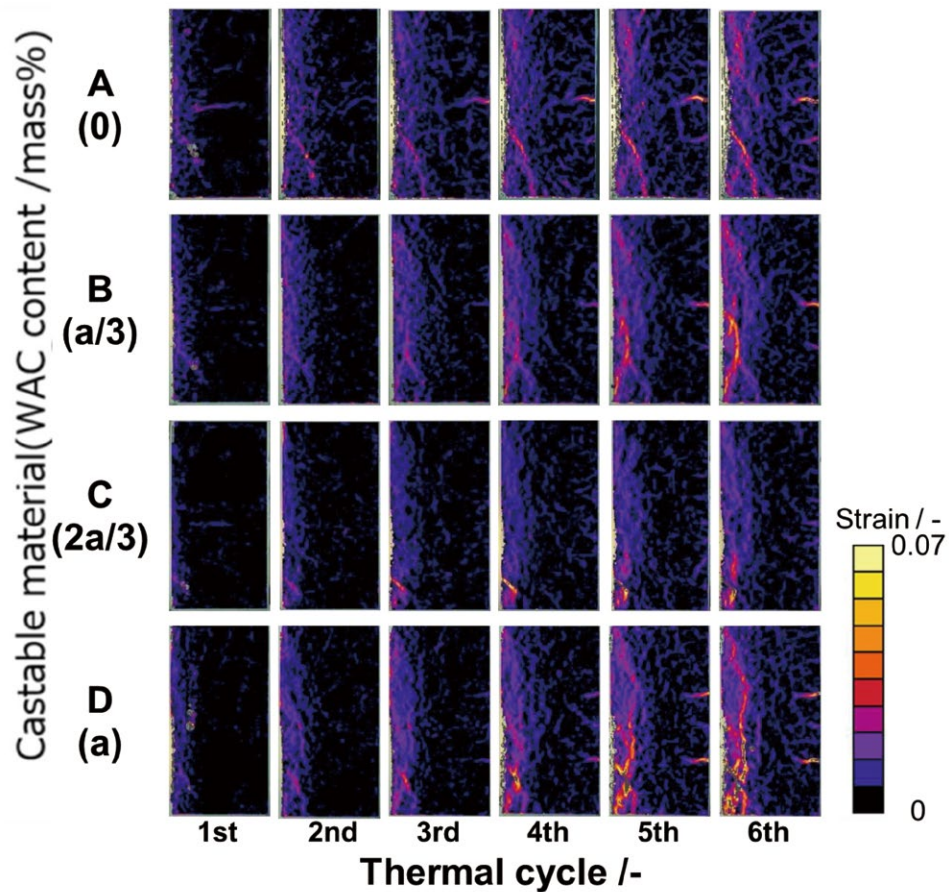
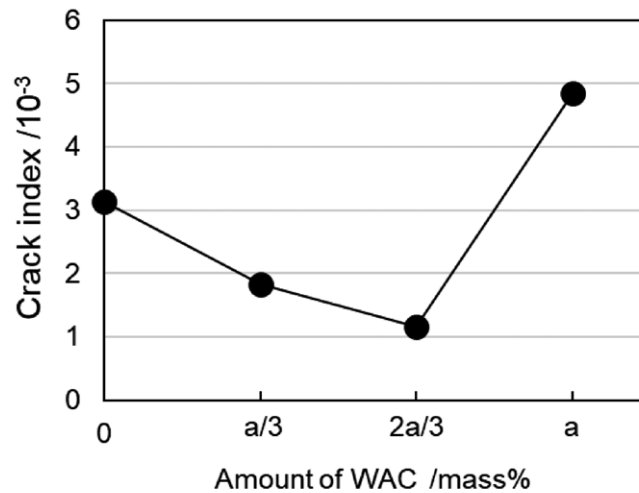


Fig. 11 Strain distribution of samples A~D during thermal shock test.

WAC を全く使用していない材料 A では、初回加熱時点から加熱面に平行な亀裂（平行亀裂）が発生した。加熱・冷却サイクルの進行に伴い、この平行亀裂は拡大し、さらに加熱面近傍には多数の微細な亀裂も新たに発生・進展した。WAC を a/3 mass% 添加した材料 B においても、初回加熱時から平行亀裂が確認されたが、その後の亀裂拡大は材料 A に比べてやや抑制されているように見えた。WAC を 2a/3 mass% 添加した材料 C では、初回加熱時の平行亀裂は材料 A や B と比較して小さく、その後加熱・冷却を繰り返しても、大きな亀裂の発生や拡大は限定的であった。一方、WAC を "a" mass% 添加した材料 D では、初回加熱時に比較的大きな平行亀裂が発生し、5 および 6 回目の加熱終了時には、試験体全体にわたる大きな平行亀裂や他の方向への亀裂進展が観察された。

associated with the newly initiated plenty of small cracks and propagated near the heating surface. In material B with a/3 mass% WAC addition, the parallel cracks initiated at the initial heating cycle, but their growth was somewhat suppressed compared to the case of material A. Material C with 2a/3 mass% WAC addition showed smaller initial parallel cracks compared to materials A and B, and growth and propagation of the cracks were limited even in the repeated heating/cooling. Conversely, material D with "a" mass% WAC addition exhibited comparatively large initial parallel cracks, and after the fifth and sixth heating cycles, larger parallel cracks through the test body and propagation of cracks to the other direction were observed.



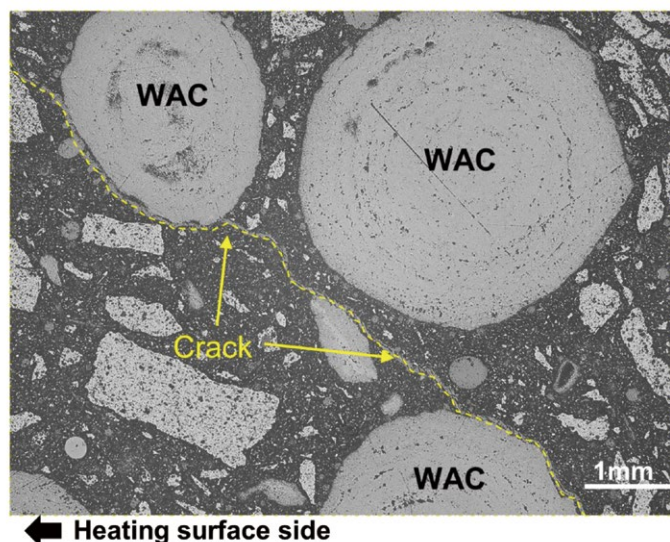
**Fig. 12 Effect of WAC content on the crack index determined by thermal shock test (maximum heating temperature: 1600 °C) of alumina-magnesia refractory.**

亀裂の定量的評価のため、6回目加熱終了時点におけるひずみ分布図から算出できる亀裂指数とWAC添加量の関係を図12に示す。WACが $a/3$  mass% (材料B) および $2a/3$  mass% (材料C) と増加するにつれて、亀裂指数は低下したが、 $2a/3$  mass% で最小値を示した後、WAC量を" $a$ " mass% (材料D) まで増加させた場合、亀裂指数の大きな上昇がみられ、材料Aを上回る値となった。これは、WACの最適添加量が存在することを示唆する結果である。

図13に、耐熱衝撃試験後の材料C (WACを $2a/3$  mass% 添加) におけるWAC骨材近傍のミ

Figure 12 presents the relation between the crack index determined by the formula described in section 2.2, at the end of the sixth heating, and the amount of WAC. The crack index decreased by increasing WAC to  $a/3$  mass% (material B) and  $2a/3$  mass% (material C), reaching a minimum at  $2a/3$  mass%, but increased sharply at " $a$ " mass% WAC (material D), exceeding the index of material A. This suggests that there is an optimal WAC amount for thermal shock resistance.

Figure 13 shows the microstructure near the WAC aggregates in material C after the thermal



**Fig. 13 Microstructure of material C after thermal shock test.**

クロ組織を示す。観察の結果、WAC骨材とマトリックス界面近傍に微細な亀裂が認められた。これらの亀裂は、WACを貫通するのではなく、マトリックスを通過していることが確認された。

shock resistance test. Propagation of cracks along with the WAC aggregate-matrix interface was observed. These cracks have never penetrated the WAC aggregates.

### 3.6 熱伝導率

図14に、WACを全く使用していない材料AおよびWACを2a/3 mass%添加した材料Cの熱伝導率を600～1250℃の範囲で測定した結果を示す。図示のようにWAC添加により、各温度において熱伝導率は約20%低下することが確認された。

### 3.6 Thermal conductivity

Figure 14 shows the thermal conductivity of material A (no WAC) and material C (2a/3 mass% WAC) measured at temperatures from 600 to 1250 °C. The thermal conductivity was lowered with WAC addition by about 20 % in the range of temperatures measured.

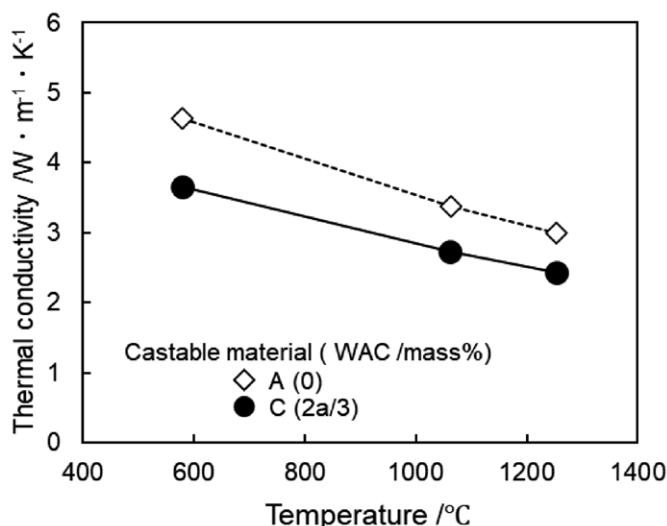


Fig. 14 Thermal conductivity of casting materials A and C.

廃触媒アルミナの導入は、材料の熱伝導率を低下させる効果をもたらした。これは主に、廃触媒アルミナの使用量増加に伴って材料の見掛気孔率が増加したことに起因する。固体材料の熱伝導率は、固体相の伝導経路と、気孔の存在およびその分布に強く依存する。空気などの気体の熱伝導率は固体相と比較して桁違いに低いいため、材料中に多くの気孔が存在すると、実効的な熱伝導率が低下する。廃触媒アルミナの高気孔率特性が、最終的な材料の気孔率増加に直接つながり、熱伝導率の低下を招いたと考えられる。

Introduction of the WAC lowered thermal conductivity mainly due to increased apparent porosity, as the amount of WAC increased. The thermal conductivity of solids strongly depends on conduction paths through the solid phase and the existence and distribution of pores. Since gases such as air have thermal conductivity orders of magnitude lower than solids, the presence of many pores lowers thermal conductivity effectively. The high porosity characteristic of the WAC directly contributes to increased total porosity and lowered thermal conductivity of the final material.

溶鋼鍋のライニング材の熱伝導率が低下するこ

Lowering the thermal conductivity of the lining material in the steel ladle reduces heat loss from the furnace body and contributes to energy savings. Thermal analysis (Fig. 15) shows that when

とは、炉体からの放熱量を抑制し、省エネルギーに貢献する点で有利である。実施した熱解析(図 15)は、廃触媒アルミナを 2a/3 mass% 添加した材料 C を使用した場合、ウェアライニング背面および鉄皮の温度が材料 A と比較して、それぞれ 71 °C、25 °C 低下することを示している。したがって、廃触媒アルミナの活用は、熱伝導率の観点からも有効なアプローチとなり得る。

using the material C with 2a/3 mass% WAC, the temperatures of the wear lining back and steel shell decreased by 71 °C and 25 °C, respectively, from the case using the material A. Thus, utilizing the WAC can be an effective approach from the viewpoint of decreasing the thermal conductivity.

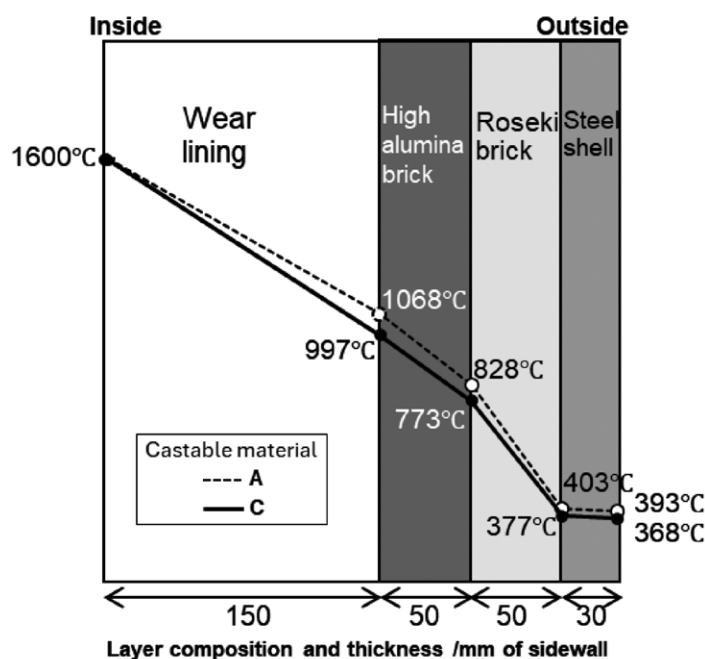


Fig. 15 Thermal conduction model of the sidewall of a steel ladle and results of steady-state thermal analysis of casting materials A and C.

#### 4 結言

今回、触媒として使用された後の廃触媒アルミナをアルミナ - マグネシア質流し込み材の骨材として有効活用することを目的に、その材料特性および耐火物性能への影響を評価した。

廃触媒アルミナを流し込み材に添加すると、その高気孔率により添加水分量が増加する。乾燥および焼成後の材料は、廃触媒アルミナ添加量の増加に伴い、骨材自体の低強度および高温での骨材 - マトリックス界面での剥離による空隙形成に起因して、曲げ強さとかさ密度が低下し、見掛気孔率が増加する傾向を示した。これらの物理特性変化は、耐スラグ性の低下を招くことが確認された。

#### 4 Conclusions

This study examined the material characteristics of waste alumina catalyst, used as a catalyst and subsequently discarded, and its performance as an aggregate in alumina-magnesia castables.

Adding the waste alumina catalyst to castables increased the required water addition due to its high apparent porosity. The dried and fired materials showed decreasing modulus of rupture and bulk density and increasing apparent porosity with increased addition, due to low aggregate strength and void formation caused by delamination at the high-temperature aggregate-matrix interface. These changes led to decreased slag corrosion resistance.

On the other hand, the incorporation of the

一方で、廃触媒アルミナの導入は、耐熱衝撃性試験においては、廃触媒アルミを a/3 mass%、2a/3 mass% 添加した場合に、材料全体の亀裂発生・進展が抑制されることが明らかになった。この耐熱衝撃性改善効果は、廃触媒アルミナ骨材が低強度であるため、応力下での微細亀裂の分散生成を促進した結果と推察される。しかし、過剰な使用は強度低下と欠陥増加を招き、耐熱衝撃性を逆に悪化させることも確認された。また、熱伝導率は、廃触媒アルミナの使用により低下し、断熱性向上による保温効果と放熱抑制に寄与することが示唆された。

以上の結果により、廃触媒アルミナの耐火物原料としての有効利用は、その原料特性を理解し、物理特性（特に強度）と耐スラグ性の低下を抑制しつつ、高耐熱衝撃性や低熱伝導率といった利点を引き出すための最適な配合設計を行うことで可能であると考えられる。

廃触媒アルミナの耐火物への適用は、新規原料の製造に伴うエネルギー消費と CO<sub>2</sub> 排出を削減し、限りある資源の有効利用を促進する点、および高温設備の操業時における耐火物を通じた放散熱に起因するエネルギー損失と CO<sub>2</sub> 発生を抑制する点で環境負荷低減の実現に貢献する有効な手段である。

## 文 献

- 1) 田村信一, 成田暢彦: 第 8 回環境と耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2009) pp.68-78.
- 2) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko and Y. Iwamoto: Proceedings of UNITECR 2019, 699-702 (2019)
- 3) 神尾英俊, 辻陽一, 北沢浩, 平初雄: 耐火物, **68** [10] 466-476 (2016).

本報告は、以下の報文に、加筆、再構成して転載したものである。

井手浩二, 神尾英俊, 清水公一, 江上雅之: 第 85 回耐火物原料研究会報告集, 耐火物技術協会 (2025) pp.25-32.

waste alumina catalyst was found to suppress crack initiation and propagation in the thermal shock resistance test when added at a/3 mass% and 2a/3 mass% as aggregate. The improvement is presumed due to the facilitation of microcrack dispersion under stress owing to the low strength of the aggregate. However, excessive addition caused strength reduction and defect increase, lowering the thermal shock resistance. Thermal conductivity lowered with the waste alumina catalyst addition, suggesting it contributes to improving the insulation effect and heat loss suppression.

Based on the above results, it is considered feasible to effectively utilize waste alumina catalyst as a refractory raw material by understanding its material characteristics and designing an optimal formulation that suppresses the deterioration of physical properties—particularly strength—and slag corrosion resistance, while leveraging its advantages such as high thermal shock resistance and low thermal conductivity.

Application of the waste alumina catalyst to refractories is an effective means of reducing environmental burden by saving energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions from new raw material production, promoting efficient resource utilization, and suppressing energy loss and CO<sub>2</sub> generation caused by refractory heat dissipation during operation of high-temperature facilities.

## References

- 1) S. Tamura, and N. Narita: Proceedings of the 8th Symposium on Environment and Refractories, Technical Association of Refractories, Japan (2009) pp.68-78.
- 2) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko and Y. Iwamoto: Proceedings of UNITECR 2019, 699-702 (2019).
- 3) H. Kamio, Y. Tsuji, Y. Kitazawa and H. Taira: Taikabutsu, **68** [10] 466-476 (2016).

This report is a reprint of the following report with additions and reconstruction.

Koji Ide, Hidetoshi Kamio, Koichi Shimizu and Masayuki Egami: Proceedings of the 85th Symposium on Raw Materials for Refractories, Technical Association of Refractories, Japan (2025) pp.25-32.