201930228

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201930228 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107101318 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 01 月 12 日

(51)Int. Cl.： ***C04B24/24 (2006.01)*** ***C04B24/12 (2006.01)***
C04B22/06 (2006.01) ***C21B7/04 (2006.01)***
F27D1/16 (2006.01) *C04B103/24 (2006.01)*

(71)申請人：中國鋼鐵股份有限公司 (中華民國) CHINA STEEL CORPORATION (TW)
高雄市小港區中鋼路 1 號

(72)發明人：莊棠尊 JUANG, TARNG TZUEN (TW) ；邵靖衡 SHAO, CHIN HEN (TW) ；邱禎易 CHIU, CHEN YI (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

高爐灌漿材料

BLAST FURNACE GROUTING MATERIAL

(57)摘要

本發明有關於一種高爐灌漿材料。此高爐灌漿材料包含熱塑性酚醛樹脂、耐熱材料及固化劑，其中固化劑包含高溫硬化劑及鹼性化合物。此高爐灌漿材料之硬化溫度大於 100℃，而可應用於高爐灌漿製程中，以避免出鋼之噴濺缺陷。

The present invention relates to a blast furnace grouting material. The blast furnace grouting material comprises a thermoplastic novolac resin, a heat-resistance material and a solidifying agent. The solidifying agent includes a high-temperature hardening agent and an alkali compound. A hardening temperature of the blast furnace grouting material is greater than 100 ℃, thereby applying to a grouting process of a blast furnace to avoid splashed defects of tapping.

【發明說明書】

【中文發明名稱】高爐灌漿材料

【英文發明名稱】BLAST FURNACE GROUTING MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種高爐灌漿材料，特別是提供一種具有高硬化溫度之高爐灌漿材料。

【先前技術】

【0002】 於煉鋼製程中，原料之冶煉與雜質濃度之調整均係於高爐設備中進行。高爐一般係由鐵皮外殼、隔熱磚、出鋼口與其他構件所組成，其中隔熱磚圍繞高爐中心，並形成用以容納熔融鋼液的煉鋼空間，且鐵皮外殼係包覆於隔熱磚的外側。前述之出鋼口係設置於高爐底部，以使熔煉完成之熔融鋼液可出鋼至盛鋼桶中。

【0003】 由於煉鋼製程係藉由高熱熔煉鋼材，故隨著高爐操作時間之增長，長時間之高溫侵蝕下，高爐外殼與隔熱磚間易產生隙縫。其次，由於熔融鋼液之出鋼沖刷與其高溫侵蝕，出鋼口附近之高爐外殼與隔熱磚間更易產生隙縫。據此，當熔融鋼液出鋼時，此些形成於出鋼口附近之隙縫易使鋼液產生噴濺情形，而造成工安意外。再者，高爐外殼與隔熱磚間之隙縫若未適時填補修復，隨著煉鋼時間之增長，高爐之操作穩定度與其壽命亦將大幅下降，而降低煉鋼製程之

效能。據此，此些隙縫須適時地填補修復，以避免鋼液出鋼之噴濺缺陷，並提升高爐之穩定度與其效能。

【0004】 一般修復隙縫之方法係於高爐歲修保養或停機時，由高爐頂部將高爐灌漿材料灌入高爐外殼與隔熱磚之間，以填補此些隙縫。然而，當高爐歲修保養或停機時，由於高爐隔熱磚不會降溫至室溫，故高爐隔熱磚之殘餘溫度一般係高於室溫，但不大於100℃(例如：約80℃)。前述之高爐灌漿材料一般係藉由具流動性質之可交聯化合物，將耐熱材料流動地填入前述之隙縫。當環境溫度不小於高爐灌漿材料之硬化溫度時，可交聯化合物即可交聯固化，並使耐熱材料固定於此些隙縫中。

【0005】 然而，一般高爐灌漿材料之硬化劑的硬化溫度不大於70℃，故當高爐灌漿材料灌入高爐隙縫時，高爐隔熱磚之殘餘溫度將使得高爐灌漿材料立即交聯固化，而無法流動並填入至隙縫中。據此，高爐外殼與隔熱磚間之隙縫無法有效地被修復填滿，故無法有效避免出鋼之噴濺缺陷。

【0006】 有鑑於此，亟須提供一種高爐灌漿材料，以改進習知高爐灌漿材料的缺陷。

【發明內容】

【0007】 因此，本發明之一態樣是在提供一種高爐灌漿材料，其中固化劑之特定組成可提高熱塑性酚醛樹脂的交聯溫度，而使高爐灌漿材料於低溫(例如：100℃)時仍具有良

好之流動性，進而可流動地填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫。

【0008】 根據本發明之一態樣，提出一種高爐灌漿材料。此高爐灌漿材料包含熱塑性酚醛樹脂、耐熱材料及固化劑，其中固化劑包含高溫硬化劑及鹼性化合物。此熱塑性酚醛樹脂之重量平均分子量為350至30000。基於高爐灌漿材料之使用量為100重量百分比，熱塑性酚醛樹脂之使用量為40重量百分比至55重量百分比，耐熱材料之使用量為40重量百分比至50重量百分比，且固化劑之使用量為0.8重量百分比至11重量百分比。此高爐灌漿材料之硬化溫度大於100℃。

【0009】 依據本發明之一實施例，前述熱塑性酚醛樹脂之重量平均分子量為350至1260。

【0010】 依據本發明之另一實施例，前述耐熱材料之耐熱溫度不小於高爐隔熱磚之溫度。

【0011】 依據本發明之又一實施例，前述之耐熱材料包含碳化矽。

【0012】 依據本發明之再一實施例，前述之高溫硬化劑包含六亞甲基四胺。

【0013】 依據本發明之又另一實施例，前述固化劑之分解溫度大於100℃。

【0014】 依據本發明之再另一實施例，於相同之體積莫耳濃度下，前述鹼性化合物之水溶液的pH值大於碳酸鈉水溶液之pH值。

【0015】 依據本發明之更另一實施例，前述之鹼性化合物包含固體鹼性化合物與液體鹼性化合物，且此液體鹼性化合物之沸點大於100℃。

【0016】 依據本發明之更另一實施例，前述之鹼性化合物包含氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氧化鈉、氧化鉀、氧化鈣或氧化鋇。

【0017】 依據本發明之更另一實施例，基於前述熱塑性酚醛樹脂之使用量為100重量百分比，高溫硬化劑之使用量為1重量百分比至10重量百分比，且鹼性化合物之使用量為1重量百分比至10重量百分比。

【0018】 應用本發明之高爐灌漿材料，其藉由固化劑中特定之鹼性化合物提升高溫硬化劑誘使熱塑性酚醛樹脂產生交聯反應之硬化溫度，而可避免高爐灌漿材料於不大於100℃之溫度時即交聯固化，以使其可流動地填入高爐外殼與隔熱磚間的隙縫。再者，後續利用高爐煉鋼之高溫製程，隙縫中之高爐灌漿材料即可交聯固化，進而避免習知出鋼口噴濺之缺陷。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

【0019】 以下仔細討論本發明實施例之製造和使用。然而，可以理解的是，實施例提供許多可應用的發明概念，其

可實施於各式各樣的特定內容中。所討論之特定實施例僅供說明，並非用以限定本發明之範圍。

【0020】 本發明所稱之「高溫」係指大於100℃之溫度，故「低溫」係代表不大於100℃之溫度(即小於或等於100℃)。

【0021】 本發明之高爐灌漿材料包含熱塑性酚醛樹脂、耐熱材料及固化劑，其中此固化劑包含高溫硬化劑與鹼性化合物。

【0022】 本發明所選用之熱塑性酚醛樹脂具有良好之流動性，而可於進行高爐灌漿製程時，流動地填入高爐隙縫中。在一些實施例中，熱塑性酚醛樹脂之重量平均分子量為350至30000，較佳為350至1260，且更佳為大於或等於350且小於1260。在一些實施例中，本發明之熱塑性酚醛樹脂於100℃時不固化。在一具體例中，熱塑性酚醛樹脂為直鏈型酚醛樹脂。

【0023】 基於高爐灌漿材料之使用量為100重量百分比，熱塑性酚醛樹脂之使用量可為40重量百分比至55重量百分比，較佳為45重量百分比至53重量百分比，且更佳為48重量百分比至52重量百分比。

【0024】 若熱塑性酚醛樹脂之使用量小於40重量百分比時，高爐灌漿材料之流動性將下降，而使得高爐灌漿材料不易填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫。若熱塑性酚醛樹脂之使用量大於55重量百分比時，其他成分之含量係隨之降低，而易降低高爐灌漿材料之耐熱性質，進而降低其抵抗高

溫侵蝕之能力。再者，過多之熱塑性酚醛樹脂亦大幅增加高爐灌漿材料之流動性，雖然高爐灌漿材料可有效地填入隙縫，惟過少之固化劑無法使熱塑性酚醛樹脂完全地交聯固化，而使部分之熱塑性酚醛樹脂仍具有流動性，故此高爐灌漿材料難以承受高爐煉鋼製程的高溫侵蝕。

【0025】 前述之耐熱材料係於高爐灌漿材料固化後，作為耐熱填隙之材料，故耐熱材料之耐熱溫度較佳係不小於高爐之鍊鋼溫度，以於後續高爐煉鋼時，此耐熱材料可耐受高溫侵蝕。在一些實施例中，此耐熱材料較佳為無機耐熱材料。舉例而言，耐熱材料可包含但不限於碳化矽、黏土材料、土黑、其他適當之耐熱材料，或上述材料之任意混合。

【0026】 基於高爐灌漿材料之使用量為100重量百分比，耐熱材料之使用量可為40重量百分比至50重量百分比，且較佳為42重量百分比至47重量百分比。

【0027】 若耐熱材料之使用量小於40重量百分比時，過少之耐熱材料將降低高爐灌漿材料之耐熱溫度，而使得固化後之高爐灌漿材料無法耐受高爐煉鋼之高溫侵蝕，進而於高爐外殼與隔熱磚間形成新的隙縫。若耐熱材料之使用量大於50重量百分比時，由於耐熱材料一般多為固體材料，故過多之耐熱材料將降低高爐灌漿材料之流動性，而使得所配製之高爐灌漿材料無法流動並填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫，進而於固化後，無法完全地填補隙縫，且難以解決習知因隙縫所造成之噴濺缺陷。

【0028】 前述固化劑中之高溫硬化劑可為胺系硬化劑。於高溫(例如：大於100℃)時，此高溫硬化劑可誘使前述之熱塑性酚醛樹脂產生交聯反應，而固化熱塑性酚醛樹脂，進而填滿高爐外殼與隔熱磚間之隙縫。換言之，於不大於100℃之環境中，此高爐灌漿材料仍具有流動性。在一些實施例中，固化劑中之高溫硬化劑可於高溫時，分解產生硬化化合物，且此些硬化化合物可使熱塑性酚醛樹脂產生交聯反應。在此些實施例中，高溫硬化劑之分解溫度係大於100℃。

【0029】 在一些實施例中，於本發明之固化劑中，高溫硬化劑可包含六亞甲基四胺、其他適當之高溫硬化劑，或上述材料之任意混合。

【0030】 基於熱塑性酚醛樹脂之使用量為100重量百分比，高溫硬化劑之使用量為1重量百分比至10重量百分比，較佳為2重量百分比至8重量百分比，且更佳為4重量百分比至7重量百分比。

【0031】 若高溫硬化劑之使用量小於1重量百分比時，過少之高溫硬化劑無法使熱塑性酚醛樹脂完全固化，而使得高爐灌漿材料於煉鋼時仍具有流動性，故固化後之高爐灌漿材料無法耐受煉鋼製程之高溫侵蝕。若高溫硬化劑之使用量大於10重量百分比時，過多之高溫硬化劑除無法進一步提升高爐灌漿材料之效能，而造成原料成本大幅增加外，其他組成之含量亦相對減少，進而降低高爐灌漿材料之流動性及/或耐熱性質。

【0032】 前述固化劑中之鹼性化合物可包含固體鹼性化合物及/或液體鹼性化合物。其中，此鹼性化合物之鹼性係大於碳酸鈉。換言之，於相同條件(例如：相同體積莫耳濃度)下，鹼性化合物之水溶液的pH值大於碳酸鈉水溶液之pH值。在一些實施例中，當鹼性化合物包含液體鹼性化合物時，此些液體鹼性化合物之沸點係大於100℃，以避免液體鹼性化合物於灌入隙縫時汽化，而無法提升高溫硬化劑促使高爐灌漿材料產生交聯反應之硬化溫度。舉例而言，鹼性化合物可包含但不限於氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氧化鈉、氧化鉀、氧化鈣、氧化鋇、其他適當之鹼性化合物，或上述鹼性化合物之任意混合。

【0033】 基於熱塑性酚醛樹脂之使用量為100重量百分比，鹼性化合物之使用量可為1重量百分比至10重量百分比，較佳為2重量百分比至8重量百分比，且更佳為4重量百分比至7重量百分比。

【0034】 當本發明之固化劑包含鹼性化合物，且高溫硬化劑為六亞甲基四胺時，此鹼性化合物可提升六亞甲基四胺之分解溫度，而使固化劑(即高溫硬化劑)於高溫(大於100℃)始分解生成甲醛，進而所形成之甲醛可與熱塑性酚醛樹脂反應交聯。如此一來，在此實施例中，於100℃時，本發明之高爐灌漿材料仍具有良好之流動性，而可流入並填補高爐隙縫，進而於固化後解決習知鋼液噴濺之缺陷。

【0035】 若鹼性化合物之使用量小於1重量百分比時，過少之鹼性化合物無法有效提升高爐灌漿材料之硬化溫度，而

使得高爐灌漿材料易於不大於100℃之環境下固化，因此無法完整地填滿隙縫。若鹼性化合物之使用量大於10重量百分比時，過多之鹼性化合物除難以更進一步提升高爐灌漿材料之功效外，其亦徒增原料成本。

【0036】 在一些實施例中，若前述六亞甲基四胺之使用量大於10重量百分比，且鹼性化合物之使用量小於1重量百分比時，鹼性化合物難以有效地提升六亞甲基四胺之分解溫度，而使得六亞甲基四胺於低溫(即不大於100℃)時即分解生成甲醛，進而促使熱塑性酚醛樹脂交聯固化。

【0037】 基於高爐灌漿材料之使用量為100重量百分比，固化劑之使用量為0.8重量百分比至11重量百分比，較佳為1.6重量百分比至8.8重量百分比，且更佳為3.2重量百分比至7.7重量百分比。

【0038】 若固化劑之使用量小於0.8重量百分比時，過少之固化劑無法有效地固化交聯熱塑性酚醛樹脂，而使得其於高溫時仍具有流動性，且此些熱塑性酚醛樹脂亦無法耐受高溫侵蝕，故無法解決習知鋼液噴濺之缺陷。若固化劑之使用量大於11重量百分比時，過多之固化劑雖可確保高爐灌漿材料之硬化溫度大於100℃，惟其他組成(例如：耐熱材料)之含量亦相對減少，而降低高爐灌漿材料之耐熱性。

【0039】 在一應用例中，本發明之高爐灌漿材料藉由熱塑性酚醛樹脂之流動性，使耐熱材料於相對低溫之環境下，可流動地填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫。然後，利用固化劑中之鹼性化合物，來提升高溫硬化劑驅使熱塑性酚醛樹脂

產生交聯反應之硬化溫度，而使熱塑性酚醛樹脂於相對高溫下始進行交聯反應。

【0040】 在另一應用例中，本發明之高爐灌漿材料藉由鹼性化合物提升六亞甲基四胺之分解溫度，而使其於大於100℃時產生分解反應，以生成甲醛與二甲醇胺等，而可進一步利用甲醛驅使熱塑性酚醛樹脂進行交聯固化反應。

【0041】 因此，於高爐溫度為70℃至80℃(一般高爐停機時之溫度)時，本發明之高爐灌漿材料可流動地填入隙縫中。當高爐進行煉鋼製程時，其升溫階段之熱能經由高爐隔熱磚即可使固化劑對熱塑性酚醛樹脂誘發交聯反應，進而使熱塑性酚醛樹脂固化於隙縫中，且耐熱材料亦可填滿隙縫，而使高爐灌漿材料可耐受煉鋼製程之高溫侵蝕。

【0042】 以下利用實施例以說明本發明之應用，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。

製備高爐灌漿材料

實施例1

【0043】 首先，將40重量百分比且包含有碳化矽、黏土材料與土黑之耐熱材料研磨成粉狀。然後，將50重量百分比之熱塑性酚醛樹脂加入粉狀之耐熱材料中。混合均勻後，加入5重量百分比之六亞甲基四胺。接著，加入5重量百分比之氫氧化鈉。待混合均勻後，靜置1小時，即可製得實施

例1之高爐灌漿材料。所得之高爐灌漿材料以下述硬化溫度之評價方式進行評價，其評價結果容後再述。

實施例2與實施例3及比較例1至比較例3

【0044】 實施例2與實施例3及比較例1至比較例3係使用與實施例1之高爐灌漿材料的製作方法相同之製備方法，並選用相同之組成種類與使用量，不同處在於實施例2係使用氫氧化鉀作為鹼性化合物，實施例3係使用氫氧化鈣作為鹼性化合物，比較例1係使用氨水作為鹼性化合物，比較例2係使用碳酸氫鈉作為鹼性化合物，且比較例3係使用碳酸鈉作為鹼性化合物。實施例2與實施例3及比較例1至比較例3之高爐灌漿材料分別以下述硬化溫度之評價方式進行評價，其評價結果容後再述。

評價方式

硬化溫度

【0045】 分別將實施例1至實施例3及比較例1至比較例3所製得之高爐灌漿材料加熱至100℃。持溫1小時後，以目視及攪拌之方式判斷高爐灌漿材料是否交聯固化。

【0046】 依據實施例1至實施例3及比較例1至比較例3之評價結果可知，當固化劑中之鹼性化合物的鹼性大於碳酸鈉時，高溫硬化劑(即六亞甲基四胺)之分解溫度可有效地被提升至大於100℃，而可使熱塑性酚醛樹脂於100℃之環境中仍不固化。因此，於不大於100℃之環境中，本發明實施

例1至實施例3之高爐灌漿材料具有良好之流動性，而可流動地填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫，進而可藉由後續煉鋼製程之升溫階段的熱能，並透過高爐隔熱磚之傳導，使高溫硬化劑對熱塑性酚醛樹脂產生交聯固化反應。

【0047】 於比較例1中，由於氨水之沸點約為24.7℃，故當高爐灌漿材料加熱時，氨水即完全汽化。據此，於60℃至80℃之溫度範圍內，六亞甲基四胺即分解形成甲醛，而使得熱塑性酚醛樹脂產生交聯固化反應。

【0048】 於比較例2及比較例3中，由於碳酸氫鈉與碳酸鈉之鹼性較弱，故六亞甲基四胺之分解溫度未被提升。據此，六亞甲基四胺於60℃至80℃之溫度範圍內即分解生成甲醛，且所生成之甲醛係進一步與熱塑性酚醛樹脂產生反應，而使其硬化。

【0049】 依據前述之說明可知，本發明固化劑中之鹼性化合物可有效提升高溫硬化劑誘使熱塑性酚醛樹脂產生交聯反應之反應溫度，而使熱塑性酚醛樹脂於不大於100℃之環境中，仍具有良好之流動性，進而可流動地填入高爐外殼與隔熱磚間之隙縫，且使耐熱材料可填入此些隙縫。之後，當高爐重啟升溫煉鋼，且其溫度不小於前述之反應溫度時，高爐灌漿材料中之熱塑性酚醛樹脂可交聯固化。如此一來，固化後之高爐灌漿材料可填補隙縫，而避免鋼液出鋼時之噴濺缺陷，且高爐灌漿材料中之耐熱材料可有效提升其耐熱性質，而使高爐灌漿材料耐受高爐之高溫侵蝕。

【0050】 雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，在本發明所屬技術領域中任何具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

(無)

201930228

【發明摘要】

【中文發明名稱】高爐灌漿材料

【英文發明名稱】BLAST FURNACE GROUTING MATERIAL

【中文】

本發明有關於一種高爐灌漿材料。此高爐灌漿材料包含熱塑性酚醛樹脂、耐熱材料及固化劑，其中固化劑包含高溫硬化劑及鹼性化合物。此高爐灌漿材料之硬化溫度大於 100℃，而可應用於高爐灌漿製程中，以避免出鋼之噴濺缺陷。

【英文】

The present invention relates to a blast furnace grouting material. The blast furnace grouting material comprises a thermoplastic novolac resin, a heat-resistance material and a solidifying agent. The solidifying agent includes a high-temperature hardening agent and an alkali compound. A hardening temperature of the blast furnace grouting material is greater than 100 °C, thereby applying to a grouting process of a blast furnace to avoid splashed defects of tapping.

【指定代表圖】：(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種高爐灌漿材料，包含：

一熱塑性酚醛樹脂，其中該熱塑性酚醛樹脂之一重量平均分子量為 350 至 30000；

一耐熱材料；以及

一固化劑，包含：

一高溫硬化劑；以及

鹼性化合物，且

其中該高爐灌漿材料之一硬化溫度大於 100℃，基於該高爐灌漿材料之一使用量為 100 重量百分比，該熱塑性酚醛樹脂之一使用量為 40 重量百分比至 55 重量百分比，該耐熱材料之一使用量為 40 重量百分比至 50 重量百分比，且該固化劑之一使用量為 0.8 重量百分比至 11 重量百分比。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中該熱塑性酚醛樹脂之該重量平均分子量為 350 至 1260。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中該耐熱材料之一耐熱溫度不小於一高爐隔熱磚之一溫度。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述之高爐灌漿材料，其中該耐熱材料包含碳化矽。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中該高溫硬化劑包含六亞甲基四胺。

【第 6 項】如申請專利範圍第 5 項所述之高爐灌漿材料，其中該固化劑之一分解溫度大於 100℃。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中基於相同之體積莫耳濃度，該鹼性化合物之一水溶液的 pH 值大於碳酸鈉水溶液之 pH 值。

【第 8 項】如申請專利範圍第 7 項所述之高爐灌漿材料，其中該鹼性化合物包含一固體鹼性化合物與一液體鹼性化合物，且該液體鹼性化合物之一沸點大於 100℃。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中該鹼性化合物包含氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氧化鈉、氧化鉀、氧化鈣或氧化鋇。

【第 10 項】如申請專利範圍第 1 項所述之高爐灌漿材料，其中基於該熱塑性酚醛樹脂之該使用量為 100 重量百分比，該高溫硬化劑之一使用量為 1 重量百分比至 10

重量百分比，且該鹼性化合物之一使用量為 1 重量百分比至 10 重量百分比。