

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3610523号
(P3610523)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月29日(2004.10.29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 4 B 35/12

C O 4 B 35/12

C O 4 B 35/48

C O 4 B 35/48

A

請求項の数 12 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平6-71257 (22) 出願日 平成6年3月17日(1994.3.17) (65) 公開番号 特開平7-257979 (43) 公開日 平成7年10月9日(1995.10.9) 審査請求日 平成13年3月15日(2001.3.15)</p>	<p>(73) 特許権者 000004411 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 (74) 代理人 100067057 弁理士 青麻 昌二 (72) 発明者 日下部 孝雄 神奈川県横浜市南区別所1-14-1日揮 株式会社横浜事業所内 (72) 発明者 加藤 哲郎 神奈川県横浜市南区別所1-14-1日揮 株式会社横浜事業所内 (72) 発明者 森井 三郎 神奈川県横浜市南区別所1-14-1日揮 株式会社横浜事業所内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熔融スラグ耐火材原料組成物及び耐熔融スラグ耐火材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒径1~10mmの範囲内の実質的にAl₂O₃及びCr₂O₃からなる骨材粒子を20~40重量%、粒径1mm以下のZrO₂及び粒径0.1mm以下のCr₂O₃からなる骨材粒子間充填用粉末を50~70重量%並びに粒径0.1mm以下の微粉からなる鉱化剤を1~10重量%含む混合物であることを特徴とする耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項2】

骨材粒子が単味のAl₂O₃粒子及び単味のCr₂O₃粒子の混合物及び/又はAl₂O₃とCr₂O₃の固溶体粒子からなる請求項1に記載の耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項3】

骨材粒子がAl₂O₃及びCr₂O₃の固溶体である粒子とAl₂O₃粒子又はCr₂O₃粒子との混合物からなる請求項1に記載の耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項4】

骨材粒子におけるAl₂O₃及びCr₂O₃の重量比率が90~25:10~75である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項5】

骨材粒子間充填用粉末におけるZrO₂及びCr₂O₃の重量比率が30~70: 20

70～30である請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4に記載の耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項6】

鉍化剤が主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及び MgO からなる請求項1、請求項2、請求項3、請求項4又は請求項5に記載の耐熔融スラグ耐火材原料組成物。

【請求項7】

粒径1～10mmの範囲内の実質的に Al_2O_3 及び Cr_2O_3 からなる骨材粒子を20～40重量%、粒径1mm以下の ZrO_2 及び粒径0.1mm以下の Cr_2O_3 からなる骨材粒子間充填用粉末を50～70重量%並びに粒径0.1mm以下の微粉からなる鉍化剤を1～10重量%含む混合物の焼結物であることを特徴とする耐熔融スラグ耐火材。

10

【請求項8】

骨材粒子が単味の Al_2O_3 粒子及び単味の Cr_2O_3 粒子の混合物及び/又は Al_2O_3 と Cr_2O_3 の固溶体粒子からなる請求項7に記載の耐熔融スラグ耐火材。

【請求項9】

骨材粒子が Al_2O_3 及び Cr_2O_3 の固溶体である粒子と Al_2O_3 粒子又は Cr_2O_3 粒子との混合物からなる請求項7に記載の耐熔融スラグ耐火材。

【請求項10】

骨材粒子における Al_2O_3 及び Cr_2O_3 の重量比率が90～25：10～75である請求項7、請求項8又は請求項9に記載の耐熔融スラグ耐火材。

20

【請求項11】

骨材粒子間充填用粉末における ZrO_2 及び Cr_2O_3 の重量比率が30～70：70～30である請求項7、請求項8、請求項9又は請求項10に記載の耐熔融スラグ耐火材。

【請求項12】

鉍化剤が主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及び MgO からなる請求項7、請求項8、請求項9、請求項10又は請求項11に記載の耐熔融スラグ耐火材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【産業上の利用分野】

本発明は、各種金属精練、ガラス熔融、或は産業廃棄物や生活污水の焼却熔融等、高温の熔融スラグと接する炉壁及び炉床を有する炉体の構築に使用する耐熔融スラグ耐火材原料組成物及び耐熔融スラグ耐火材に関する。

【0002】

【従来の技術】

Al_2O_3 及び Cr_2O_3 を含有する耐火材は高温における熔融スラグに対する耐蝕性に優れているため、ガラス工業や金属精練業における炉材として広く使用されている。しかしながら、産業廃棄物や生活污水の焼却熔融処理に使用する炉体材料としては、処理対象物の構成成分や物理的状態が定常的でないという特殊条件に対応する必要上特に高い性能が要求される。ことに、産業廃棄物や生活污水の処理においては、出来る限りの省エネルギー運転が求められるため、炉の昇温や降温を頻繁にまた短時間に行なうことがあり、そのため、炉材として高い耐スポーリング性を求められていた。

40

【0003】

このため本発明者等は先に特開平5-170523「焼結耐火材」において、従来の電鍍耐火材に対し焼結法で、緻密かつ均一な組成を有する耐スポーリング性耐火材を提案した。この焼結耐火材は粒径1～10mmの実質的に Al_2O_3 よりなる骨材粒子20～80重量%、粒径0.1mm以下の鉍化剤1～10重量%、並びに残りの成分として粒径1mm以下で Cr_2O_3 ： ZrO_2 の比率が重量で40～90：60～10の Cr_2O_3 及び ZrO_2 よりなる粒子を均一に混和して成型・焼結し、見掛気孔率を9

50

～35%としたものであることを特徴とするもので、骨材としての Al_2O_3 粒子の間隙を粒径1mm以下の Cr_2O_3 及び ZrO_2 粒子を混入することにより粒子間を緻密な組織とし、さらに、適宜の鉱化剤（焼結剤）を用いることにより焼結したもので、これにより、炉の昇温及び降温時における耐スポーリング性を飛躍的に向上したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記の炉材を都市汚泥の焼却溶融に使用した実プラント運転の経験では、耐スポーリング性の問題は事実上解決されたが、一方それに伴って、より一層改善された耐食性を有する炉材が求められるに到った。すなわち、前記の炉材においては、都市汚泥の焼却溶融の際、溶融スラグに接する部分に侵食が見られ、炉の耐久性に問題を生じる所のあることが判明した。侵食部を詳細に検討したところ、 Al_2O_3 骨材に侵食が見られ、骨材の耐食性を向上する必要があるものと認められた。本発明は、かかる現象に注目し、一層耐蝕性に優れた、金属精練、ガラス溶融、或は産業廃棄物や生活汚泥の焼却溶融等、高温の溶融スラグと接する炉壁及び炉床を有する炉体の構築に使用する耐溶融スラグ耐火材原料組成物及び耐溶融スラグ耐火材を提供することを目的とする。

10

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に関わる耐溶融スラグ耐火材原料組成物は、粒径1～10mmの範囲内の実質的に Al_2O_3 及び Cr_2O_3 からなる骨材粒子を20～40重量%、粒径1mm以下の ZrO_2 及び粒径0.1mm以下の Cr_2O_3 からなる骨材粒子間充填用粉末を50～70重量%並びに粒径0.1mm以下の微粉からなる鉱化剤を1～10重量%含む混合物であることを特徴とする。また本発明に関わる耐溶融スラグ耐火材は、前記の粒径1～10mmの範囲内の実質的に Al_2O_3 及び Cr_2O_3 からなる骨材粒子を20～40重量%、粒径1mm以下の ZrO_2 及び粒径0.1mm以下の Cr_2O_3 からなる骨材粒子間充填用粉末を50～70重量%並びに粒径0.1mm以下の微粉からなる鉱化剤を1～10重量%含む混合物である原料組成物の焼結物であることを特徴とする。

20

【0006】

Al_2O_3 及び Cr_2O_3 よりなる骨材粒子としては粒径が1～10mmの範囲のものであることが必要である。粒径が1mmより小さい粒子を使用する場合は耐食性が劣り、一方粒径が10mmを超える場合は強度上の問題を生じる。

30

【0007】

骨材粒子の Al_2O_3 及び Cr_2O_3 の合計は耐火材成分の20～40重量%を占めることが必要である。20重量%より少ない場合は耐食性が劣り、40重量%を超える場合は後記の骨材粒子間充填用粉末との関係から成型性が悪くなり好ましくない。

【0008】

骨材粒子は単味の Al_2O_3 粒子及び単味の Cr_2O_3 粒子の混合物でも良いし、或は Al_2O_3 と Cr_2O_3 の固溶体粒子だけでも良い。更にまた、単味の Al_2O_3 粒子及び Cr_2O_3 粒子の混合物に Al_2O_3 と Cr_2O_3 の固溶体粒子を混合しても良い。そのほか、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 の固溶体粒子に単味の Al_2O_3 粒子又は単味の Cr_2O_3 粒子を混合したのもでも良い。

40

【0009】

骨材粒子（粒径1～10mmの範囲内の実質的に Al_2O_3 及び Cr_2O_3 からなる粒子）における Al_2O_3 及び Cr_2O_3 の重量比率は、90～25:10～75とすることが望ましい。この範囲において、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 のそれぞれの特性が生かされ、特に優れた耐蝕性が得られる。

【0010】

骨材粒子間充填用粉末としての ZrO_2 は骨材粒子の間隙を充填し、耐火材を緻密な構造とすることにより耐火材の強度及び耐食性の向上に寄与するもので、粒径1mm以下の

50

ものを使用することが望ましい。粒径の下限値は特に制限されないが、骨材粒子間充填用粉末としての Cr_2O_3 の粒径より大であることが望ましい。なお本発明において、骨材粒子間充填用粉末と言う用語は、粒径1～10mmの範囲内の骨材粒子の粒子間の間隙を充填する目的で使用される粉末という意味で用いており、粉末であること以外の特別の属性を有することを意味するものではない。

【0011】

骨材粒子間充填用粉末としての Cr_2O_3 は、同じく、骨材粒子の間隙及びさらに骨材粒子と前記 ZrO_2 粒子との間隙を充填し、耐火材をより緻密な構造とすることにより強度及び耐食性を向上するものであり、充填をよくするためには Cr_2O_3 は粒径0.1mm以下とするのが望ましい。粒径の下限値は特に制限されず、サブミクロンオーダーのものも使用できる。 Cr_2O_3 粉末は高純度の Cr_2O_3 粒子、 Cr_2O_3 骨材粒子を0.1mm以下に粉碎した粒子のうち少なくとも1つを用いることができる。

10

【0012】

骨材粒子間充填用粉末の ZrO_2 と Cr_2O_3 の合計は耐火材成分の50～70重量%であることを必要とし、 ZrO_2 ： Cr_2O_3 の比率は重量で30～70：70～30の範囲が好ましい。このような比率とすることにより、相対的に大きい粒子（粒径1～10mmの骨材粒子）、中間の大きさの粒子（粒径1mm以下の ZrO_2 粉末）及び最も細かい粒子（粒径0.1mm以下の Cr_2O_3 粉末）が組み合わせられて粒子間の間隙を最小にし、耐火材をより緻密な構造とすることができる。

20

【0013】

鉱化剤（焼結剤）は一般に耐火材の製造において鉱化剤として使用されているもので良く、粒径0.1mm以下のものが望ましく、通常0.1mm～0.01mm程度、あるいはそれ以下のものが使用される。鉱化剤は主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及び MgO からなり、この粒子混合物を1～10重量%使用し、耐火材組成物を焼結させる。

【0014】

焼結体の製造方法としては、本発明の原料組成物に水を加えて混練し、型枠内で加圧成型したものを乾燥後焼成する方法、あるいは本発明の原料組成物に水を加えて混練し、型に流し込み、固化させた後、乾燥、焼成する（鑄込み法）等適宜の方法が可能である。焼成温度は通常1300～2000の範囲、好ましくは1500～1900の範囲である。そのほか、本発明の原料組成物に水を加えただけの未焼成混練物を、炉の作成時に炉体構築物として使用したり、或は炉の補修用として充填することもできる。

30

【0015】

また、本耐火材は、熔融炉に使用できるばかりでなく、熔融以外の一般の高温炉の構築に使用することもなんら差し支えない。

【0016】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0017】

【実施例1～7及び比較例1～8】

骨材として粒径1～10mmの範囲の Al_2O_3 粒子と Cr_2O_3 粒子、骨材粒子間充填用粉末として粒径1mm以下の ZrO_2 粒子と粒径0.1mm以下の Cr_2O_3 粒子、および粒径0.1mm以下の主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、及び MgO からなる鉱化剤を所定量加えて合計20Kgとした。これに水1.6Kgと成型助剤としてのアクリル系界面活性剤0.2Kgを同時に添加して混合し混練した。次に上記混練物を並形の型枠（60mm×120mm×220mm）に流し込み、1昼夜養生して固化した成型体を十分乾燥した後、ガス炉中で1700～1900で焼成した。この焼結体をテストプラント規模の産業廃棄物焼却炉で試用し、下水汚泥の種類を1日～1週間ごとに変え、1400で通算約2000時間熔融処理を行った。用いた各種汚泥

40

50

の灰分の組成を表 1 に示す。

【 0 0 1 8 】

【 表 1 】

凝集剤種類	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	その他
高分子系	11 wt%	15 wt%	8 wt%	10 wt%	33 wt%	23 wt%
消石灰	11 wt%	5 wt%	46 wt%	4 wt%	10 wt%	24 wt%
硫酸第一鉄	31 wt%	10 wt%	4 wt%	8 wt%	27 wt%	20 wt%

10

【 0 0 1 9 】

その結果得られた耐蝕性等の評価を表 2 に示す。骨材合計量については、試験番号 5 ~ 11 (実施例 1 ~ 7) によれば、Al₂O₃ と Cr₂O₃ の合計量が 20 ~ 40 重量%の範囲にあれば減肉量は少ない。しかし、骨材合計量が 20 重量%以下となっている試験番号 1 ~ 3 (比較例 1 ~ 3) では減肉量は増大し、また骨材合計量が 40 重量%以上となっている試験番号 13、14 (比較例 6 ~ 7) では成型性が悪化している。このことより骨材合計量は 20 ~ 40 重量%が最適範囲であることは明らかである。試験番号 4 (比較例 4) は骨材合計量が 20 重量%ではあるが、骨材粒子間充填用粉末が 75 重量%と、本発明で規定する 70 重量%を越えているために減肉量は大であった。また試験番号 5 (比較例 5) は骨材合計量が 40 重量%、骨材粒子間充填用粉末が 59.5 重量%と、いずれも本発明で規定する値の範囲内であるが、鉍化剤が 0.5 重量%と少ないために焼結不能であった。なお試験番号 15 (比較例 8) は、前記特開平 5 - 170523 に開示された焼結耐火材に相当するものであるが、骨材として Cr₂O₃ 粒子を含まないために減肉量は大であった。

20

【 0 0 2 0 】

【 表 2 】

試験 番号		骨材		骨材粒子間充填用粉末		鋳化剤	評価
		$Al_2O_3 + Cr_2O_3$ 粒径 1~10mm wt% 比率		$ZrO_2 + Cr_2O_3$ 粒径 $\leq 1mm$ $\leq 0.1mm$ wt% 比率		粒径 $\leq 0.1mm$ wt%	1000 h 当りの 減肉量
1	比較例 1	15 (25:75)		70 (50:50)		15	30mm減肉
2	比較例 2	19 (0:100)		70 (50:50)		11	17mm減肉
3	比較例 3	19 (25:75)		75 (50:50)		6	18mm減肉
4	比較例 4	20 (25:75)		75 (50:50)		5	10mm減肉
5	実施例 1	20 (25:75)		70 (50:50)		10	3mm減肉
6	実施例 2	20 (90:10)		70 (50:50)		10	4mm減肉
7	実施例 3	35 (50:50)		60 (70:30)		5	2mm減肉
8	実施例 4	35 (25:75)		60 (30:70)		5	2mm減肉
9	実施例 5	35 (90:10)		60 (50:50)		5	2mm減肉
10	実施例 6	40 (25:75)		50 (50:50)		10	4mm減肉
11	実施例 7	40 (90:10)		50 (50:50)		10	5mm減肉
12	比較例 5	40 (90:10)		59.5 (50:50)		0.5	焼結不能
13	比較例 6	45 (90:10)		40 (50:50)		15	成型不良
14	比較例 7	50 (90:10)		35 (50:50)		15	15mm減肉 成型不良 20mm減肉
15	比較例 8	35 (100:0)		60 (50:50)		5	9mm減肉

10

20

【 0 0 2 1 】

【 実施例 8 ~ 1 3 及び 比較例 9 ~ 1 5 】

耐火材の組成は一定（骨材合計量 35 重量%， $Al_2O_3 : Cr_2O_3 = 50 : 50$ ；粉末合計量 60 重量%， $ZrO_2 : Cr_2O_3 = 70 : 30$ ；鋳化剤 5 重量%）とし各原料の粒径を各種選んで実施例 1 ~ 7 と同様の方法で耐火材を作成した。この焼結体をテストプラント規模の産業廃棄物用高温焼却炉で試用し、実施例 1 ~ 7 と同様の下水汚泥の溶融を行った。その結果得られた耐蝕性等の評価を表 3 に示す。

【 0 0 2 2 】

【 表 3 】

30

試験 番号		骨材		骨材粒子間 充填用粉末		鉍化剤	評価
		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃		
		wt% 17.5	wt% 17.5	wt% 42	wt% 18	wt% 5	
16	比較例 9	粒径mm <1.0 ≥0.1	粒径mm 1~3	粒径mm <1.0	粒径mm >0.1	粒径mm ≤0.1	△
17	比較例10	<1.0 ≥0.1	<1.0 ≥0.1	<1.0	>0.1 但し骨材粒子の 平均粒径より小	≤0.1	△
18	実施例 8	1~3	1~3	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
19	実施例 9	3~7	3~7	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
20	実施例10	7~10	7~10	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
21	実施例11	1~3	7~10	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
22	実施例12	7~10	1~3	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
23	実施例13	3~7	3~7	≤1.0	≤0.1	≤0.1	○
24	比較例11	10~15	0.1~10	≤1.0	≤0.1	≤0.1	△
25	比較例12	10~15	1~10	≤1.0	≤0.1	≤0.1	△
26	比較例13	10~15	15	>2.0	≤0.1	≤0.1	▲
27	比較例14	<1.0	15	>2.0	≤0.1	≤0.1	▲
28	比較例15	1~10	15	>2.0	≤0.1	≤0.1	▲

注) ○ 減肉量2mm/1000h

△ 減肉量5~10mm/1000h

▲ 減肉量5~10mm/1000hと共に亀裂或は貫通孔発生

【0023】

Al₂O₃ 及びCr₂O₃ 骨材の粒径が1~10mmの範囲、骨材粒子間充填用粉末としてのZrO₂ の粒径が1mm以下でCr₂O₃ の粒径が0.1mm以下の試験番号18~23(実施例8~13)の焼結体はいずれも減肉量が2mm/1000時間で優れた耐蝕性を示した。しかしAl₂O₃ 骨材の粒径が1mm未満、0.1mm以上で且つ骨材粒子間充填用粉末としてのCr₂O₃ の粒径が0.1mmより大きい(但し骨材粒子の平均粒径より小さい)試験番号16(比較例9)、Al₂O₃ 骨材及びCr₂O₃ 骨材の両方の粒径が1mm未満、0.1mm以上で且つ骨材粒子間充填用粉末としてのCr₂O₃ の粒径が0.1mmより大きい(但し骨材粒子の平均粒径より小さい)試験番号17(比較例10)(いずれの場合も骨材粒子間充填用粉末としてのZrO₂ 粉末の粒径も骨材粒子の平均粒径より小さい)、或はAl₂O₃ 骨材の粒径が10mmを越える試験番号24、25(比較例11、12)は、いずれも減肉量が5~10mm/1000時間と大であった。またCr₂O₃ 骨材の粒径が15mmであるばかりでなくZrO₂ の粒径が2mm以上である試験番号26~28(比較例13~15)は減肉量が5~10mm/1000時間と大であるばかりでなく、亀裂或は貫

10

20

30

40

50

通孔が発生した。表3の結果より、 Al_2O_3 及び Cr_2O_3 骨材の粒径は1～10mmの範囲が適当で、骨材粒子間充填用粉末としての ZrO_2 の粒径は1mm以下、骨材粒子間充填用粉末としての Cr_2O_3 の粒径は0.1mm以下が優れていることが明らかである。

【0024】

【発明の効果】

耐蝕性に優れた、金属精練、ガラス溶融、或は産業廃棄物や生活污水泥の焼却溶融等、高温の溶融スラグと接する炉壁及び炉床を有する炉体の構築に使用する耐溶融スラグ耐火材原料組成物又は耐溶融スラグ耐火材を得ることができる。

フロントページの続き

審査官 大橋 賢一

(56)参考文献 特開平05-170523(JP,A)
特開昭61-010055(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C04B 35/12 35/42 35/44 35/482 35/66