

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7397281号
(P7397281)

(45)発行日 令和5年12月13日(2023.12.13)

(24)登録日 令和5年12月5日(2023.12.5)

(51)国際特許分類	F I
F 2 7 D 1/16 (2006.01)	F 2 7 D 1/16 R
C 1 0 B 29/02 (2006.01)	C 1 0 B 29/02
C 0 4 B 35/14 (2006.01)	C 0 4 B 35/14
C 0 4 B 35/66 (2006.01)	C 0 4 B 35/66

請求項の数 3 (全8頁)

(21)出願番号	特願2019-161987(P2019-161987)	(73)特許権者	000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22)出願日	令和1年9月5日(2019.9.5)	(74)代理人	100132230 弁理士 佐々木 一也
(65)公開番号	特開2021-38903(P2021-38903A)	(74)代理人	成瀬 勝夫
(43)公開日	令和3年3月11日(2021.3.11)	(74)代理人	100198269 弁理士 久本 秀治
審査請求日	令和4年5月12日(2022.5.12)	(74)代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
		(74)代理人	100100192 弁理士 原 克己
		(72)発明者	田中 基成 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コークス炉向けプレキャストブロックの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

珪石質耐火原料配合物として溶融シリカを80質量%以上含み、結合剤としてポルトランドセメントを用いたコークス炉向け溶融シリカ質プレキャストブロックの製造方法であって、前記珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練して成形施工し、乾燥処理された後の乾燥ブロックに対して、600より高い温度で加熱処理を施すことを特徴とするコークス炉向け溶融シリカ質プレキャストブロックの製造方法。

【請求項2】

前記加熱処理の温度が700以上900以下であることを特徴とする請求項1に記載のコークス炉向け溶融シリカ質プレキャストブロックの製造方法。

【請求項3】

前記加熱処理の温度が1000以上1200以下であることを特徴とする請求項1に記載のコークス炉向け溶融シリカ質プレキャストブロックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コークス炉において好適に使用されるプレキャストブロックに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、コークス炉においては、珪石れんががライニングされて使用されてきた。しかし、結晶相として主にトリジマイトとクリストバライトの結晶質シリカからなる珪石れんがは、低温領域で、それらの結晶が低温型から高温型に転移して異常体積変化を生じるため、施工後昇温時の熱衝撃抵抗性が劣る。また、コークス炉の築炉には多数のれんがを施工する必要があるため、施工に時間を要する問題があった。そこで、近年、特に熱間補修施工においては、大型の溶融シリカ質プレキャストブロックを使用した施工が多く実施されている。

【0003】

溶融シリカ質プレキャストブロックのシリカ原料である溶融シリカについて、結晶質のシリカ原料であるクリストバライトとトリジマイトの1000における熱間膨張率がそれぞれ1.5%と1.0%であるのに対して、溶融シリカのそれは0.1%と非常に小さい。そのため、溶融シリカ質プレキャストブロック全体の熱膨張率を小さくすることができて、従来の珪石れんがより優れた熱衝撃抵抗性を有する。その結果、施工後の立ち上げ昇温期間を大幅に短縮することができる。また、溶融シリカは昇温後の高温環境下でクリストバライトへ転移し、従来の珪石れんがと同様の結晶相となるため、コークス炉の操業は従来通り行うことができる。

10

【0004】

ここで、一般にプレキャストブロック材料となるキャストブルの結合剤としては、アルミナセメントが使用されるが、シリカ質キャストブル耐火物用にアルミナセメントを使用すると、アルミナセメントの主成分である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が骨材の主成分である SiO_2 と反応して、アルミニウム・カルシウムシリケート($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)系低融点物を生成し、高温域では骨材粒子の結合を失って荷重下収縮が著しく大きくなるため、低温域での使用に限定される。このため、シリカ質キャストブルの結合剤にはポルトランドセメントが汎用されている。

20

【0005】

例えば、特許文献1には、溶融シリカを主原料とし、結合剤にポルトランドセメントを配合したキャストブルを用いた溶融シリカ質プレキャストブロックの製造技術が記載されている。しかし、溶融シリカ質プレキャストブロックに結合剤としてポルトランドセメントを用いた場合、高温下でのセメント水和物の脱水や、焼結に伴うブロックの収縮により、昇温中での目地開きやガスリーク、それらに伴う異常燃焼が懸念される。

30

【0006】

一方で、特許文献2では、溶融シリカを主原料とし、結合剤にリン酸塩を適用したキャストブルを用いることで、収縮挙動を抑制した溶融シリカ質プレキャストブロックの製造技術が記載されている。しかし、溶融シリカ質プレキャストブロックに結合剤としてリン酸塩を用いた場合、ポルトランドセメントを結合剤に用いたブロックと比べて養生強度が低いいため、養生後の脱枠時にブロックが破損し、歩留まりが低下するおそれがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特許第6189268号

40

【文献】再表2017/146254号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したように、従来技術におけるコークス炉向け溶融シリカ質プレキャストブロックは、結合剤にポルトランドセメントを用いたものが主である。しかし、このブロックは高温下でセメント水和物の脱水や、焼結に伴う収縮を引き起こすため、昇温中の目地開きやガスリーク、それらに伴う異常燃焼が懸念される。

【0009】

本発明は、結合剤にポルトランドセメントを用いた場合において、昇温中に収縮せず異

50

常燃焼を防止し、炉体寿命を延ばすことを可能とするコークス炉向けの熔融シリカ質プレキャストブロック（以下、コークス炉向けプレキャストブロックと言う場合や、単にプレキャストブロックと言う場合がある）の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 珪石質耐火原料配合物として熔融シリカを含み、結合剤としてポルトランドセメントを用いたコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法であって、前記珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練して成形施工し、乾燥処理された後の乾燥ブロックに対して、600より高い温度で加熱処理を施すことを特徴とするコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法。

10

(2) 前記加熱処理の温度が700以上900以下であることを特徴とする(1)に記載のコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法。

(3) 前記加熱処理の温度が1000以上1200以下であることを特徴とする(1)に記載のコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練して成形施工し、乾燥処理した後の乾燥ブロックに対して所定の温度で加熱処理することで、得られたコークス炉向けプレキャストブロックの昇温時における収縮挙動を安定化させることができ、異常燃焼を防止して、コークス炉の炉体寿命を延ばすことが可能となる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例に使用した熔融シリカ質プレキャストブロックの熱膨張挙動を示すグラフである。

【図2】図1で示した熔融シリカ質プレキャストブロックに、400×1hの加熱処理を施した後に常温まで冷却したとき(比較例1)の熱膨張挙動を示すグラフである。

【図3】図1で示した熔融シリカ質プレキャストブロックに、600×1hの加熱処理を施した後に常温まで冷却したとき(比較例2)の熱膨張挙動を示すグラフである。

【図4】図1で示した熔融シリカ質プレキャストブロックに、800×1hの加熱処理を施した後に常温まで冷却したとき(実施例1)の熱膨張挙動を示すグラフである。

30

【図5】図1で示した熔融シリカ質プレキャストブロックに、1100×1hの加熱処理を施した後に常温まで冷却したとき(実施例2)の熱膨張挙動を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明は、珪石質耐火原料配合物として熔融シリカを含み、結合剤としてポルトランドセメントを用いたコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法であって、前記珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練して成形施工し、乾燥処理した後の乾燥ブロックに対して、600より高い温度で加熱処理を施すようにする。本発明においては、後述するように、結合剤としてのポルトランドセメントや、珪石質耐火原料配合物としての熔融シリカ質については、公知のものを使用することができる。

40

【0014】

一般に、コークス炉向け熔融シリカ質プレキャストブロックの製造方法では、珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練し、混練したものを型に流し込み、養生強度発現後に脱枠する(成形施工する)。その際、添加する水(施工水)は、珪石質耐火原料配合物及び結合剤の合計質量に対して3.0~8.0質量%程度である。脱枠後は、100~350程度の温度で乾燥処理して、珪石質耐火原料配合物及び結合剤が有する自由水(化学的に結合しておらず、これらの粒子のまわりに存在する水)を飛ばすようにする。従来の方法では、このような乾燥処理を施したものを熔融シリカ質プレキャストブロックと

50

しており（本発明でいう乾燥ブロックに相当）、これを耐火物としてコークス炉で使用しているところ、コークス炉の昇温中での目地開きやガスリーク、これらに伴う異常燃焼が一部で問題となっている。

【 0 0 1 5 】

このような問題について、その原因は必ずしも明らかでないが、本発明者らは次のように推測している。すなわち、結合剤にポルトランドセメントを用いたプレキャストブロックは、乾燥処理の後もセメント水和物の結晶水として耐火物中に水分が残存する。その結晶水が600 以上で脱水するため、その温度域で収縮挙動を示すと考えられる。また、1000 以上では珪石質耐火原料配合物の粒子が焼結することでも収縮挙動を示す。これらの収縮により、コークス炉での昇温中にプレキャストブロックの目地開きやガスリーク等が発生すると考えられる。

10

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、ポルトランドセメントを結合剤に用いた溶融シリカ質プレキャストブロックの製造において、乾燥処理した後の乾燥ブロックに対して、600 より高い温度で加熱処理を施し、プレキャストブロックとしてコークス炉に施工する前に、予め収縮反応を完了させておくことで、築炉施工後の昇温時に、少なくとも加熱処理を施した温度近傍での収縮は抑制できるとの知見を得た。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明のコークス炉用プレキャストブロックの製造方法は、珪石質耐火原料配合物として溶融シリカを含み、結合剤としてポルトランドセメントを用いて、珪石質耐火原料配合物及び結合剤を水と共に混練して成形施工し、乾燥処理した後の乾燥ブロックに対して、600 より高い温度で加熱処理を施すようにしたものであり、加熱処理を施した近傍温度までの膨張を安定させることができる。

20

【 0 0 1 8 】

この加熱処理の温度について、好ましくは、700 以上900 以下であるのがよく、又は、1000 以上1200 以下であるのがよい。

【 0 0 1 9 】

このうち、700 以上900 以下で加熱処理を施すのは、600 以上でのセメント水和物の結晶水の脱水に伴う収縮を十分に完了させ、焼結による収縮が起こる1000 以下での使用時に収縮を抑制することを目的とするためである。このような加熱処理を行ったプレキャストブロックは、なかでも、コークス炉のソールフリー部、蓄熱室、蛇腹部、炉頂部に用いるのに好適である。これらの部位はコークス炉の使用において最高でも900 までしか温度が上がらないので、上記のような加熱処理によって収縮を抑制することで、目地開き・ガスリークは生じない。

30

【 0 0 2 0 】

一方で、1000 以上1200 以下で加熱処理を施すのは、600 以上での結晶水の脱水に伴う収縮に加えて、1000 以上での焼結による収縮を完了させ、昇温時の収縮反応を抑制することを目的とするためである。このような加熱処理を行ったプレキャストブロックは、コークス炉の燃焼室に用いるのに好適である。この部位はコークス炉の使用において最高1000 以上に達するが、上記のような加熱処理によって焼結による収縮が完了しているので、目地開き・ガスリークは生じない。

40

【 0 0 2 1 】

また、溶融シリカ質プレキャストブロック中での溶融シリカは、長時間高温環境下に置かれると、結晶質シリカであるクリストバライトへ転移して低熱膨張特性が失われることがある。従って、転移が起こらない範囲且つ収縮反応を十分に完了させる範囲で加熱処理を行う必要があり、本発明の加熱処理の時間は1時間以下であるのがよく、好ましくは30分以上1時間以下である。なお、コークス炉に適用される溶融シリカ質プレキャストブロックの低熱膨張特性は、コークス炉の立ち上げ昇温期間の短縮に必要な特性であるため、立ち上げ後の実機中では溶融シリカから結晶質シリカへ転移しても構わない。

50

【0022】

また、プレキャストブロックの熱間線膨張率に関して、常温時での寸法にしてその熱間線膨張率が正であっても、昇温中に温度と熱間線膨張率との関係を表すグラフの傾き（温度 - 熱間線膨張率の傾き）が負になると、例えば、一度膨張したプレキャストブロックに押しつぶされたモルタル分（プレキャストブロック間の目地を埋めるモルタルのうち押し出された分）の目地開きが懸念される。そのため、プレキャストブロックはコークス炉での昇温過程における温度 - 熱間線膨張率の傾きが常に正であることが好ましい。

【0023】

本発明のコークス炉向けプレキャストブロックの製造方法において、珪石質耐火原料配合物として用いる熔融シリカについては公知のもの（熔融石英と呼ばれる場合もある）を使用することができる。また、珪石質耐火原料配合物として、熔融シリカのほかに結晶質シリカを配合したり、結晶質シリカより粒子の細かいシリカ質超微粉等を配合するようにしてもよい。但し、その場合においても熔融シリカ質プレキャストブロックとするために、珪石質耐火原料配合物における熔融シリカの割合は80質量%以上となるようにするのがよい。

10

【0024】

また、結合剤として用いるポルトランドセメントについても特に制限はなく、公知のプレキャストブロックの場合と同様のものを用いることができ、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント等を挙げることができる。更に、本発明においては、珪石質耐火原料配合物や結合剤のほか、減水材、硬化剤等を配合するようにしてもよい。

20

【実施例】

【0025】

SiO₂含有量99質量%以上の熔融シリカ8.5kgとSiO₂含有量99質量%以上の結晶質シリカ1.5kgとからなる珪石質耐火原料配合物100質量%に対して、外掛けでポルトランドセメントを1質量%添加して珪石質キャストブルとした。次いで、この珪石質キャストブルに対して、外掛けで水（施工水）を5.0質量%添加してミキサーで混練し、れんが形状の型枠に流し込み、常室内で24時間養生して試験用のプレキャスト体を得た。

【0026】

上記で得られた試験用プレキャスト体について、湿式切断機を用いて25mm×20mm×120mmのサイズに湿式切断し、110℃大気雰囲気中で24時間（h）の乾燥処理を行うことで、後述する熱膨張率測定用のブロック試験片を複数用意した。

30

【0027】

上記の乾燥処理後、常温まで冷却したブロック試験片について、焼成炉にて400℃で加熱する場合（比較例1）、同じく600℃で加熱する場合（比較例2）、同じく800℃で加熱する場合（実施例1）、同じく1100℃で加熱する場合（実施例2）の4条件において大気雰囲気中で加熱処理を行った。その際の焼成炉の昇降温速度は5℃/minとし、また、加熱処理の時間はいずれも1時間（h）とした。

【0028】

次いで、加熱処理後に常温まで冷却したブロック試験片について、昇温過程における熱膨張率の変化を調べるために、非接触法による熱膨張試験（JIS R2207-1:2007）を実施した。4つの加熱処理条件を施したブロック試験片の熱膨張挙動を示すグラフを其々図2、3、4、5に示す。また、未加熱処理のブロック試験片での熱膨張挙動を図1に示す。

40

【0029】

図2に示す比較例1は400℃で1hの加熱処理を施した例であるが、図1に示す未加熱処理のブロック試験片と同程度の温度域（700℃近辺）で温度 - 熱間線膨張率の傾きが負を示して収縮すると考えられることから、熱膨張挙動に改善は見られなかった。

【0030】

また、図3に示す比較例2は600℃で1hの加熱処理を施した例であるが、800℃

50

まで収縮を抑制して熱膨張挙動に改善は見られたが、結晶水の脱水は十分に完了していないためか、800 以上で収縮が見られた。

【0031】

これに対して、図4に示す実施例1は800 で1hの加熱処理を施した例である。これによれば、少なくとも1000 までの昇温過程において温度-熱間線膨張率の傾きは常に正を示している。すなわち、600 以上での結晶水の脱水は十分に完了しており、1000 までの収縮が抑制されたと考えられる。

【0032】

同じく、図5に示す実施例2は1100 で1hの加熱処理を施した例であり、600 以上での結晶水の脱水、および1000 以上での焼結は十分に完了しており、昇温中の収縮が抑制された。

10

【0033】

これらの結果からも分かるように、本発明によれば、ポルトランドセメントを結合剤に用いた熔融シリカ質プレキャストブロックの製造において、乾燥処理の後に600 より高い温度で加熱処理を施すことで(乾燥ブロックに対して600 より高い温度で加熱処理を施すことで)、コークス炉での昇温時における収縮挙動を安定化させることができ、異常燃焼を防止して、コークス炉の炉体寿命を延ばすことが可能となる。

20

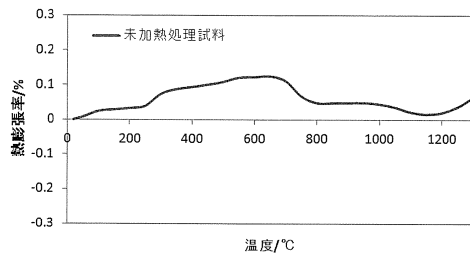
30

40

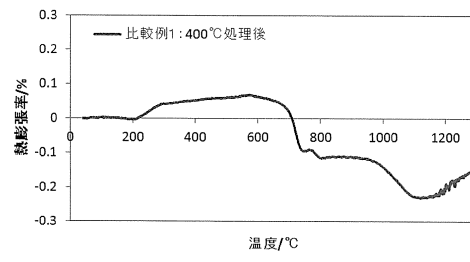
50

【 図 面 】

【 図 1 】

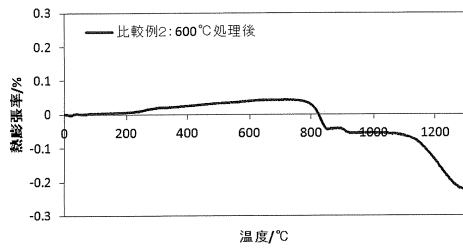


【 図 2 】

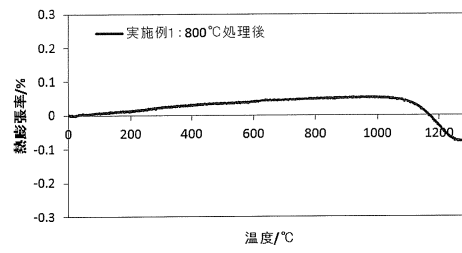


10

【 図 3 】

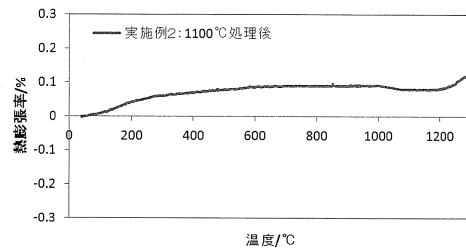


【 図 4 】



20

【 図 5 】



30

40

50

フロントページの続き

日本製鉄株式会社内

審査官 櫻井 雄介

- (56)参考文献 特開2006-290657(JP,A)
特開昭54-111511(JP,A)
韓国公開特許第10-2019-0062323(KR,A)
特開2018-028030(JP,A)
特開2000-327408(JP,A)
特開2016-210643(JP,A)
特開昭61-116213(JP,A)
特許第6189268(JP,B2)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
F27D 1/00 - 1/18
C10B 29/02
C04B 35/14
C04B 35/66