

耐火物産業のカーボンニュートラルに向けた取り組み

Action and Challenge of Refractory Industry Pursuing Carbon Neutral

耐火物技術協会
企画委員長 後藤 潔
Kiyoshi Goto

耐火物技術協会
企画委員 飯田正和
Masakazu Iida

1 はじめに

耐火物は鉄鋼製造をはじめとする高温を取り扱う多くの産業で使用されている。所望の高温での精錬や熱処理を行うために、熔融状態あるいは高温の金属や高温のガスを保持し、かつその熱を逃がさないことが耐火物の役割である。その意味で省エネを含むカーボンニュートラル (CN) は耐火物の使命であると言えよう。熱放散を抑制するための断熱性能の向上は、耐火物技術上の課題として材料と構造の両面から長年にわたって開発が続けられてきた。他方、耐火物の製造および使用に当たって排出される二酸化炭素の削減は、耐火物製造業における大きな課題である。本報ではこれらの面から耐火物産業のカーボンニュートラルに向けた取り組みについて述べてみたい。

2 高温産業のカーボンニュートラルに貢献する耐火物技術

2.1 高温設備からの熱放散を低減する技術

高温設備である炉に熱伝導率の低い耐火物を使用することで炉体からの熱放散を低減し投入エネルギーを削減、温室効果ガス (Green House Gas ; GHG) の排出削減に貢献できる。一方、一般的に熱伝導率の低い材料は多孔質で強度が低く耐久性に劣る。耐火物産業は低熱伝導性で耐久性の高い耐火物や断熱材を開発、市場に供給することでCNの一翼を担っている。

多くの場合、耐火物ライニングは炉内に曝されるワーク (ウエア) 材料、繰り返し使用されるバック (パーマ) 材料、鉄皮を保護する断熱材、からなる。本項ではワーク材の低熱伝導化と断熱材の技術を述べる。

(1) 低熱伝導ワーク材

ワーク材は炉内に曝され化学反応や熱的、機械的な応力に

よって強く侵食されるため、それぞれの侵食に対する抵抗性の高い材料が使用される。そこで、高い侵食抵抗性を維持しつつ低熱伝導化する技術が開発されている。

製鋼プロセスで代表的なワーク材はMgO-Cれんがである。これは高塩基度スラグに対する侵食抵抗性に優れたMgOと、スラグに濡れず、低膨張、高熱伝導性を示すカーボン (黒鉛) の複合れんがで、化学的侵食と熱応力割れに対する抵抗性に優れる。MgO-Cれんがの低熱伝導率化は黒鉛の減量や多孔質化で得られるが侵食抵抗性の悪化を伴う。

また、黒鉛の減量は熱膨張率の増大と熱伝導率の低下を伴うため、熱応力に対する抵抗性が悪化する。それに対して、特殊処理により応力吸収能力を高めた黒鉛を用いる技術が開発されている^{1,2)}。これにより耐火物の破壊仕事が大きくなり、破壊抵抗性が向上する²⁾。これは黒鉛減量に伴う熱応力抵抗性の低下を機械的破壊抵抗性の向上で補う技術である。また、微細な気孔を黒鉛表面付近に分散させ黒鉛同士の接触を阻害することで、同等の黒鉛量で低熱伝導化を図る技術もある (図1)³⁾。

鋼片を運搬する加熱炉のスキッドは一定の耐熱性、ミルスケールに対する抵抗性が必要で、高強度なアルミナ系キャストابلを使用するのが一般的である。低熱伝導率化はシリカ成分を増量したり多孔質化することで得られるが耐熱性、ミルスケールに対する抵抗性の低下を伴う。そこでカルシウムヘキサアルミネート (CA₆) を含有する技術が広がっている^{4,5)}。CA₆は融点の高い板状結晶で、多結晶粒子は板状結晶がランダムに積み重なった多孔質構造を示すため、耐熱性と低熱伝導性を併せ持つ。CA₆を使用した各種不定形耐火物が開発され応用が進んでいる。

ここで、ワーク材低熱伝導化の効果を示す。図2に溶鋼鍋ライニングとしてベース品と低熱伝導率品を用いた場合の鑄造終了直後と受鋼直前の温度分布の計算結果を示す (計算諸元は

割愛する)⁶⁾。受鋼すると溶鋼の熱はワークライニングの温度上昇に消費され、鑄造により空鍋になるとライニングに蓄積された熱は炉内側に放出される。このとき、ワークライニングの熱伝導率が低い場合溶鋼保持中の温度上昇が遅いためライニングに蓄積される熱は少なく、溶鋼の温度低下を軽減できる。加えて放熱時は熱伝導率が低い方がライニングの温度は下がりにくく、これも受鋼後の溶鋼温度の低下抑制に寄与する。

(2) 背面断熱材

高温炉用の断熱材で代表的なものはファイバーで、ファイバーそのものであるバルクとブランケット、シート、ボード等さまざまな形状の成形品がある。

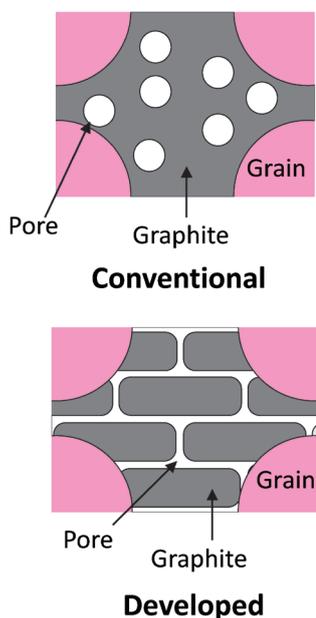


図1 黒鉛同士の接触の阻害による黒鉛含有れんがの低熱伝導率化³⁾ (Online version in color.)

リフラクトリーセラミックファイバー (RCF) はガラス質の無機ファイバーで、安価かつ耐熱性が高いため広く使われてきたが、1988年に国際がん研究機関 (IARC) により「人に対する発がんの可能性がある」としてグループ2Bに、1997年にはEU指令 (97/60/EC) において「カテゴリー2」に、それぞれ指定された。日本においても2015年の労働安全衛生法の改正でRCFは特定化学物質障害予防規則 (特化則) の管理第2物質に指定され、使用時の管理強化が必要となった。そこで、規制対象外である生体溶解性のアルカリアースシリケート (以下AESと示す) ウールや多結晶質のアルミナファイバー (以下AFと示す) への置き換えが進んできた⁶⁾。AESウールはRCFよりも耐熱性が低く、高温用RCFの一部はAFへ代替されている。AFは耐熱性や耐スケール性に優れるため寿命の延長が期待できる。しかしAFは高価であるため、耐熱性を高めたAESウールも開発され、1400℃グレードま

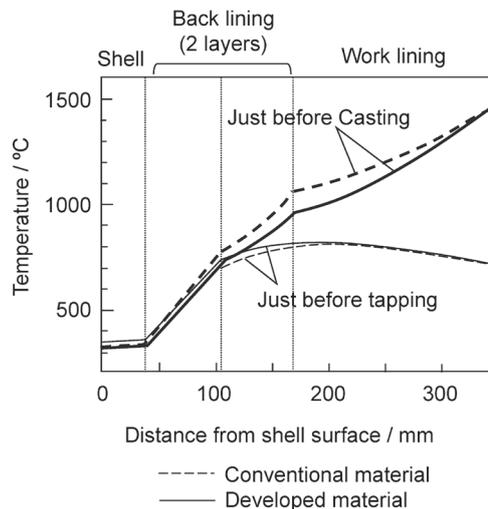


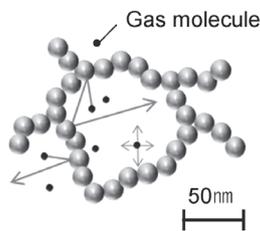
図2 鑄造終了直後と受鋼直前の溶鋼鍋の温度分布の計算結果⁶⁾

1. Conduction



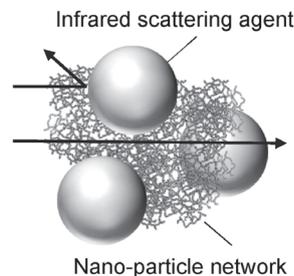
Reducing thermal conduction through Nano-particle network by minimizing contacting area.

2. Convection



Reducing convection heat transfer by controlling void size to be smaller than mean free path of gas molecules under normal pressure.

3. Radiation



Reducing heat radiation, which is dominant heat transmission factor at high temperature, by suppressing infrared radiation by combing the infrared scattering agent.

図3 マイクロポラス材の組織と熱伝導抑制効果⁶⁾

で対応できるようになっている。

ファイバー以上に低熱伝導性を示すマイクロポーラス材も広がっている⁶⁾。マイクロポーラス材はシリカをベースとしたナノ球状体のネットワークで(図3)、粒子同士の接触面積を最小化して熱伝導を抑制し、かつ、ネットワーク内の空隙サイズを気体分子の平均自由行程より小さくして対流熱伝達を抑制したもので、静止空気より小さい熱伝導率を示す。その構造に赤外線散乱粒子を複合し、放射伝熱の抑制を図ったものもある。薄い層で高い断熱効果が得られ、耐火物ライニング厚や炉内容積の変更が不要となる。

2.2 エネルギーの使用量を低減する技術

耐火物は、窯炉に築造され、その後は乾燥、予熱を経て、窯炉が稼働状態に入る。稼働状態での熱放散抑制は前述の通りだが、乾燥や予熱に伴う省エネや二酸化炭素発生抑制も重要な課題である。以下にこれらに関する取り組みについて述べる。

(1) 乾燥

乾燥はガスの燃焼による熱で行われることが多いが、マイクロ波による乾燥も実用化されており、消費エネルギーは5分の1に削減できる⁷⁾。

環境炉分野では、乾燥不要の吹付材や流し込み材が実用化されている。バインダーを従来のセメント系から液状珪酸系に変更し、乾燥時の内部蒸気圧が低いことから爆裂や剥離に強い材料となっている。産業廃棄物焼却炉の通常炉内補修や緊急補修に適用され、後者の場合は炉の停止を5日から1日に短縮することができた。しかも通常78時間を要する乾燥工程を省くことができた(図4)ことでCO₂発生量を110t削減することができた⁸⁾。

(2) 予熱

鉄鋼の連続 casting 工程において使用されるノズルはアルミナ、ジルコニア、黒鉛などを主成分とするパイプ状の耐火物である。溶鋼の流し始めには大きな機械的衝撃と熱衝撃が加わる。ノズルは、熱衝撃による破壊を防止するために、使用

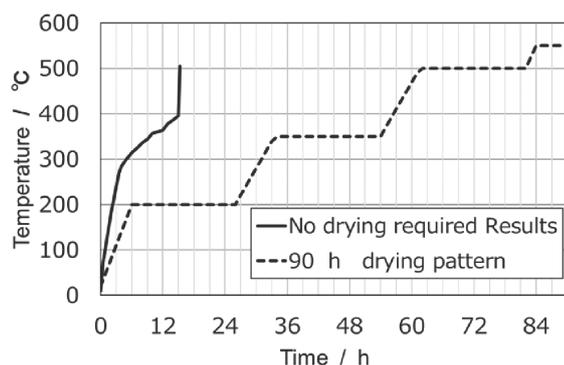


図4 焼却炉耐火物の乾燥温度パターン例⁸⁾

開始直前にガスバーナーなどで十分に予熱されることが望ましい。しかし準備の簡素化と省エネルギー、脱CO₂を目指して、事前予熱を必要としない非常に熱衝撃に強いノズルが求められている。熱膨張係数が小さい素材を用いて気孔率の大きいノズルを製作すれば熱衝撃に強くなる。しかしそれではモールドフラックスや溶鋼中に懸濁するスラグなどの高温溶融塩により容易に侵食されてしまう。

そこで、熱膨張係数は小さいが耐食性の劣るシリカガラスや、溶鋼に侵食されやすい黒鉛を原料から排除あるいは減量した上で耐火物の組織を緻密化し、また気孔形態を精密に制御することで熱膨張を低減し、耐食性と耐熱衝撃性を兼備したアルミナ系、スピネル系、マグネシア系、ジルコニア系の各材料が開発された。とりわけマグネシアは、それ自体の熱膨張が大きく、熱衝撃に強いノズルを作るのが難しいが、微細組織を制御することで大幅に熱膨張を低減することができた(図5)⁹⁾。

また、異なる材料をうまく配置したことで、無予熱で使用できるロングノズルも開発されている¹⁰⁾。アルミナ-カーボン質の本体に炭素を含有しない低熱伝導率の内管材料を組み合わせることで、 casting 初期の内周と外周の温度差を小さくして熱衝撃を低減し、無予熱で使用可能である。

予熱不要のノズルはエネルギー消費とCO₂排出を抑制でき、予熱準備なしでいつでも使用でき操業自由度が高まるなど、大きなメリットがある。

2.3 グリーンsteel溶製用耐火物

鉄鋼各社は様々なプロセス革新を通じてカーボンニュートラルを目指している。高炉法を基礎に水素を活用したCOURSE50

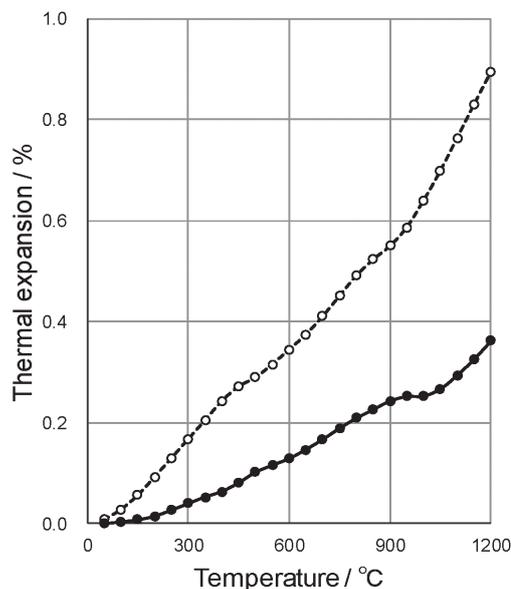


図5 マグネシア質ノズル用材料の熱膨張。
○は通常品、●は開発品(いずれも炭素分19mass%)⁹⁾

の開発が続けられており、更に Super COURSE50 も計画されている。ここでは水素が炉内耐火物に与える影響が懸念される。多く用いられるアルミナ-シリカ質の耐火物を水素雰囲気下で加熱すると、耐火物中の SiO₂ が揮発することが知られている¹¹⁾。また前述の AES ウール (1300℃グレード) を水素雰囲気下において 950~1150℃ で加熱したところ、熔融することはなく、結晶化の程度は大気雰囲気下での加熱の場合と同程度であった¹²⁾。今後の水素還元製鉄プロセス開発の進展に伴い、雰囲気や温度、接触する物質の性質など、耐火物に影響を及ぼす因子が明らかになってゆくにつれて、それに適合した耐火物の開発と適用が必要になると考えられる。

電気炉による鉄鋼製造は、高炉法と比較して二酸化炭素の発生が少ないことから、より重要な位置を占めることになる。高効率な高炉-転炉法の一部を置き換えるため、設備の大型化やスクラップ予熱など設備面での工夫による生産性の向上が志向されている。また原料となるスクラップに起因する不純物を低減するための精錬方法も進歩するものと考えられ、こうした変化に対応した耐火物の開発が求められる。

2.4 再生可能エネルギー利用に貢献する耐火物

バイオマス発電は再生可能エネルギーの一つである。木材チップや未活用の廃棄物を燃料として発電し循環型社会の構築と CN に貢献するものである。焼却炉内には耐火物が内張りされており、放熱を抑制しつつ設備を保護している。循環流動槽 (CFB) ボイラーは燃料と流動砂を空気で吹き上げて混合しながら燃焼させる、高効率で環境負荷の低い設備である (図6)。耐火物は流動砂による摩耗も被る環境で使用される。

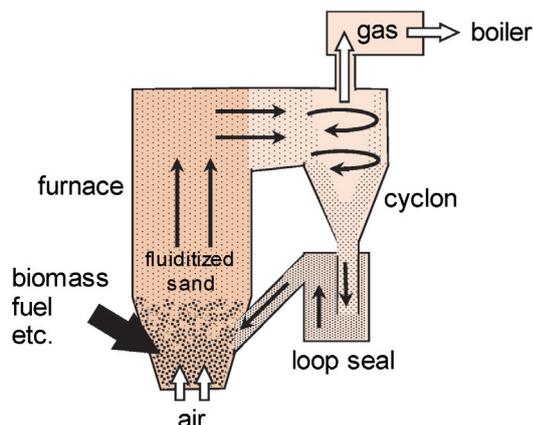


図6 CFB ボイラーの模式図 (Online version in color.)

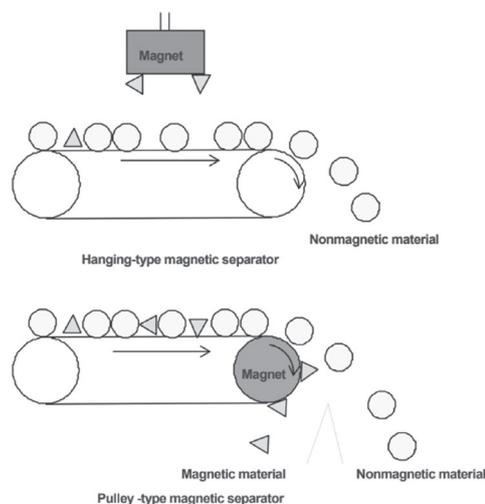
3 耐火物製造プロセスにおけるカーボンニュートラルへの取り組み

3.1 リサイクル

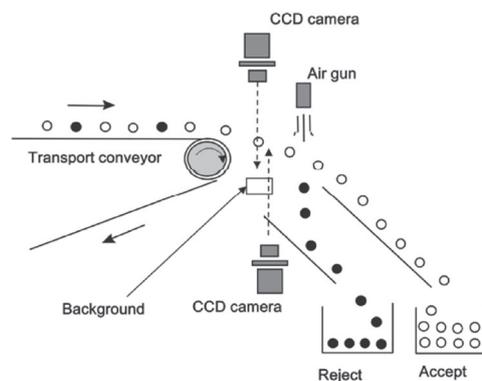
耐火物ライニングは局部的損耗を示す場合が多い。炉寿命は最大損耗部が律速するため、それ以外の残厚のある部分のリサイクルが進められている。それによって多量のエネルギーを消費して製造される高純度耐火物原料の使用量が減少、グローバルな観点で CN が進むことになる。

使用後の耐火物はスラグや地金が付着しており、また稼働面積側はスラグやガスの影響で汚染されている。また、ひとつの炉には複数の耐火物を使用されるため、分別回収、付着物や汚染部の分離除去が重要である。これらが目視、手作業で行われ、磁力選別、破碎、篩分けされ耐火物原料として使用される。

また、手作業で行われている汚染部除去の機械化も進めら



(A) 強力磁力選別



(B) 色彩選別

図7 破碎したリサイクル耐火物の強力磁選と色彩選別¹³⁾

れている。製鋼プロセスで使用された耐火物の汚染は鉄酸化物の浸透を伴う場合が多く、その場合黒っぽく変色し磁性を伴う。これを利用し、10 mm程度に粉碎した粒子を色調と強力な磁場で除去する技術が工業化されている(図7)¹³⁾。

このようにして原料化されたりサイクル耐火物は製造工場、あるいは不定形耐火物の施工時に現地で添加される。このときリサイクル原料の精製度合いを高めるとそれが使用された耐火物の純度が高まり、耐熱性やスラグに対する侵食抵抗性は向上するが、リサイクル原料の処理に伴い生成する廃棄物は増加する。効果的なりサイクルのために、リサイクル原料を比較的負荷の小さい温度の低い設備や熔融スラグと接触しない部位に使用される耐火物に添加するワンランクダウンが現実的である¹³⁾。

3.2 製造工場

耐火物製造工場からのGHG排出抑制技術はほとんど学術発表されないが、企業はそれぞれ対応している。耐火物の製造プロセスでGHGを排出する主要な設備は焼成炉である。GHG排出低減のため、かつては重油が主体であった燃料の天然ガスへの切り替えの他、断熱や排熱利用の強化、操業管理の高精度化が進められている。将来は、水素バーナー等の採用検討も予想される。

また、製造工場では電気の使用も多い。れんがのプレスは多量の電力を消費する。高精度製造管理による電力消費の削減、グリーン電力の購入拡大、ソーラーパネル設置、等の対策が有効である。

3.3 低温焼成・不焼成化

設置や管理でのエネルギー使用削減に加え、製品ラインナップを低温焼成品や不焼成品にシフトできれば耐火物製造工場からのGHG排出を低減することができ、技術開発が進められている。例えば連続鑄造に用いられる流量制御用のプレートれんがは、金属や炭化物等の非酸化物を比較的多量に用い、溶鋼からの受熱で反応させて組織を強化することで低温焼成化や不焼成化を可能としている¹⁴⁾。

国内の一貫製鉄所の溶鋼鍋のメタルラインには Al_2O_3 - MgO 質の不定形耐火物が用いられているが、電気炉製鉄所ではれんがが一般的で、焼成れんがが主流であった。近年は不焼成品の適用が広がっており、それは不焼成れんがである MgO - C 質や Al_2O_3 - MgO - C 質が耐用性に優れることが大きな理由である。これらはカーボンを含有するため熱伝導率が高く、2.1で述べた稼働中の熱放散が大きくなる。

これに対してカーボンを含有しない Al_2O_3 - MgO 質の不焼成れんがが開発されている。これは Al_2O_3 - MgO 質不定形耐火物

の技術をれんがで実現させたもので、 Al_2O_3 と MgO の反応によるスピネル($MgAl_2O_4$)生成で組織強化を図ったものである¹⁵⁾。

4 将来展望

カーボンニュートラルに向け、耐火物を使用する産業においても大きな変化が生じている。その設備やプロセスの変化につれて、求められる耐火物も大きく変化する。また耐火物の製造にも大きな変革が求められている。これらはいずれも数十年に一度の大変革である。またカーボンニュートラルだけでなく、耐火物に使用される物質に関する規制など、それを取り扱う人や地球環境を保護するためのルールも強化されつつある。いずれも持続的な人類の繁栄に必要なものであり、変化はチャンスと捉え、知恵を絞って新たな地平を開きたい。

参考文献

- 1) 津田智裕, 松堂人士, 中谷友彦, 池内 康, 小出邦博, 副田知美: 耐火物, 65 (2013) 1, 76.
- 2) 正木秀弥, 清水悟, 飯田敦久: 耐火物, 71 (2019) 5, 195.
- 3) 星山泰宏, 鳥越淳志, 野村修: 耐火物, 54 (2022) 2, 76.
- 4) 小山厚徳: 耐火物, 71 (2019) 9, 393.
- 5) 寺島英俊, 天野正彦, 八尋信一, 菅原正彦, 奥野浩英: 耐火物, 59 (2007) 2, 88.
- 6) 飯田正和, 浅川幸治, 白石安生, 川崎修: 耐火物, 73 (2021) 9, 418.
- 7) 落合常巳, 池田順一, 糸井英信, 西谷輝行: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, 285.
- 8) 古賀正徳, 徳富篤史, 松永隆志, 西敬, 井手浩二: 耐火物, 74 (2022) 11, 428.
- 9) 後藤潔: セラミックス, 58 (2023) 3, 112.
- 10) H. Niitsuma, T. Matsunaga, K. Moriwaki and M. Nakamura: Iron & Steel Technology, 15 (2018) 7, 68.
- 11) S. Shiomi, N. Takeuchi and Y. Ohba: Proceedings of UNITECR 2019, (2019) 16-A-3, 635.
- 12) 上道健太郎, 角村尚紀, 橋本敏昭: 耐火物, 70 (2018) 4, 179.
- 13) 今川浩志: 耐火物, 68 (2016) 9, 441.
- 14) 足立真司, 川崎康司: 耐火物, 64 (2012) 10, 482.
- 15) 土井菜保子, 飯田敦久, 富谷尚士: 耐火物, 68 (2016) 3, 134.

(2023年8月8日受付)