

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

## グリーンリフラクトリー

### Green Refractory Products

飯 田 正 和  
Masakazu IIDA

西 田 茂 史  
Shigefumi NISHIDA

飯 田 貴 志  
Takashi IIDA

藤 谷 信 吾  
Shingo FUJITANI

石 原 英 治  
Eiji ISHIHARA



## グリーンリフラクトリー

## Green Refractory Products

飯 田 正 和<sup>\*1</sup>      藤 谷 信 吾<sup>\*2</sup>      西 田 茂 史<sup>\*3</sup>  
Masakazu IIDA      Shingo FUJITANI      Shigefumi NISHIDA  
石 原 英 治<sup>\*4</sup>      飯 田 貴 志<sup>\*5</sup>  
Eiji ISHIHARA      Takashi IIDA

## 要 旨

本報はグリーンリフラクトリーについて述べたものである。グリーンリフラクトリーとは当社が独自に定義した環境にやさしい耐火物製品のカテゴリーで、社内外で発生する耐火物のリサイクル品および他産業で排出される副産物を合計で20%以上含有する耐火物製品を差す。これらの製品は、リサイクルにあたっての適切な処理と管理、バージン原料の配合調整等によって実現したもので、各製品が持っている特長が維持されている。グリーンリフラクトリーは製品カーボンフットプリント(CFP)が低く、これの拡大によりサプライチェーン全体における温室効果ガスの排出削減が促進される。この取り組みを推進するため、グリーンリフラクトリーに該当する各種製品、汎用シャモット質れんが、ハイルミナ質れんが、マグクロれんが、マグスピれんが、MgO-Cれんが、ALTIMAれんが、汎用キャストブル、タンディッシュ流し込み材、電気炉補修用塩基性吹付材、マッド材を開発、ラインナップに加えている。

## Abstract

This article describes green refractory products. "Green refractory" is an eco-friendly category both conceived by and unique to SHINAGAWA Refractories. These refractory products include more than 20 mass% of externally/internally recycled refractory materials and/or byproducts derived from other industrial sectors. They are created by using suitably treated and properly managed recycled materials and byproducts as well as modifying virgin raw material formulas to maintain the distinctive characteristics of each product. Green refractory products show a low "carbon footprint of products (CFP)", thus, greenhouse gas emissions across the whole supply chain can be reduced by expanding green refractory applications. To this end, the lineup of products in the category of green refractory is being expanded. Recently, versatile chamotte brick, high-alumina brick, magnesia-chrome brick, magnesia-spinel brick, MgO-C brick, ALTIMA brick, versatile castable, castable for tundish, basic spraying mix for electric arc furnace repair and taphole clay for blast furnaces have been added to its lineup.

## 1. 緒言

当社は長い間耐火物リサイクルの推進に取り組んできた。これによる産業廃棄物の削減や、多量のエネルギーを投入して、すなわち多量のCO<sub>2</sub>排出を伴って、製造される

## 1. Introduction

For decades, SHINAGAWA refractories Co., Ltd. has been implementing refractory recycling. From the early days, it has been recognized that recycling lowers the environmental load by reducing industrial

\*1 耐火物事業本部 フェロー Fellow, Refractory Business Unit

\*2 岡山工場 工場長 General Manager, Okayama Plant

\*3 技術研究所 第2研究部 部長 General Manager, Research Dept. No.2, Research Center

\*4 技術研究所 第1研究部 部長 General Manager, Research Dept. No.1, Research Center

\*5 技術研究所 第2研究部 第1研究室 室長 Chief Manager, Unshaped Refractories R&D Sec., Research Dept. No.2, Research Center

耐火物原料の使用量削減により、環境負荷の低減が可能なことは早くから認識されていた。さらに、リサイクルにより天然資源の消費を抑制できることに加え、地政学上のリスクの低減も可能になる。耐火物原料には特定の地域でしか産出されない天然資源を使用しているものが多くあるからである。

このようにリサイクルによって得られる様々な効果が指摘されていたが、主にコストの観点から適用は広がっていなかった。とりわけ鉄鋼製造やセメント製造等に使用される高温プロセス設備は耐火物にとって厳しい環境であり、融液やガス等の外来成分による汚染が激しいこと、同じ設備に特性の異なる複数の耐火物が使用されていること、等からリサイクルコストは高額になる。これらのコストに対して、輸入原料や輸入耐火物は非常に安価であり、埋め立てコストを勘案してもリサイクルが成り立つ分野は限定的であった。また、耐火物原料製造時の投入エネルギーの低減については全体観として理解できたとしても、それらを評価する指標がないため定量的な効果の見積もりは不可能で、リサイクルを推進する動機として不十分であった。

これに対し、近年の自然災害の激甚化からCO<sub>2</sub>やメタンに代表される温室効果ガス (Green House Gas: GHG) 排出削減への要求が高まり、耐火物リサイクルへの関心も高まっている。2015年にパリで開催された国連気候変動枠組み条約締約国第21回会議 (the 21<sup>st</sup> Conference of Parties: COP21) で地球温暖化の上限目標 (産業革命以前に比較して+2℃以内、さらに+1.5℃以内を目指す) と実行の枠組みが合意され、パリ協定が採択された。それを受け、多くの国、公共団体、民間企業は「ネットゼロ」へのシナリオを明言している。GHG排出低減対策について、気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) は2022年に発行した第6次評価報告書 (6<sup>th</sup> Assessment Report: AR6) の11章で産業界からのGHG排出について報告、その中で、GHG排出削減戦略のひとつとしてマテリアルエフェシエンシー (Material Efficiency: ME) という概念を示した。Fig.1に材料や製品のライフサイクルにおけるME向上について示す<sup>1,2)</sup>。ライフサイクル全体におけるME向上について多くの提案がなされており、その中における材料や製品の製造段階におけるリサイクルや寿命を終えた製品のリサイクルの有効性がわかりやすく示されている。

このような状況下、組織や企業による製品やサービスの提供に伴って排出されるGHGを評価する指標として製品カーボンフットプリント (Carbon Footprint of Products: CFP) の適用が拡大している。CFPIはライフサ

waste emissions. Additionally, recycling can reduce the use of virgin raw materials, which require enormous amounts of energy in their production, creating considerable amounts of CO<sub>2</sub> emissions. So, recycling refractories is beneficial in the reduction of both natural resources' consumption and CO<sub>2</sub> emissions. Furthermore, recycling is one of the effective measures for mitigating geopolitical issues since many refractory raw materials are produced from natural resources being extracted only from unevenly distributed mines.

While the effectiveness of recycling has been pointed out from many years ago as discussed above, its applications haven't been explored and broadened in terms of cost effectiveness. Specifically, in the case of high temperature process facilities in which refractories are exposed to severe operational conditions, for example, vessels for iron and steel making or cement making, the recycling process is costly since multiple kinds of refractories are applied to a single vessel in accordance with localized specific thermal/mechanical/chemical environment. Additionally, in the severe chemical condition zone of a vessel, a large part of spent refractories is polluted by corrosive gas and/or molten salts and metals. Contrarily, imported raw materials and refractory products are so cheap that recycling cost compensation is difficult even if landfilling cost is taken into account. Therefore, implementation of recycling has been limited. It is universally agreed that, from a wholistic point of view, recycling can reduce huge energy consumption for raw materials manufacturing and effectively lower the total anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions from this planet. However, quantitative assessment of its impact has been impossible, thus, the concept has been insufficient to motivate promotion of recycling.

On the other hand, there has been a recent increase in the demand for reducing greenhouse gas (GHG) emissions, which are exemplified by CO<sub>2</sub> and methane, according to the extreme climate, thus, awareness of refractory recycling has broadened. In The Paris agreement, which was adopted in the 21<sup>st</sup> Conference of Parties (COP21) held in Paris in 2015, a global target of limiting temperature rise (below 2℃ and pursue efforts to limit it to 1.5℃ above pre-industrial levels) and an implementing scheme were agreed upon. It motivated organizations such as government, public institutions, private companies, and so on, and many organizations declared their own scenario for "Net-Zero". With respect to global warming, the Intergovernmental Panel on Climate

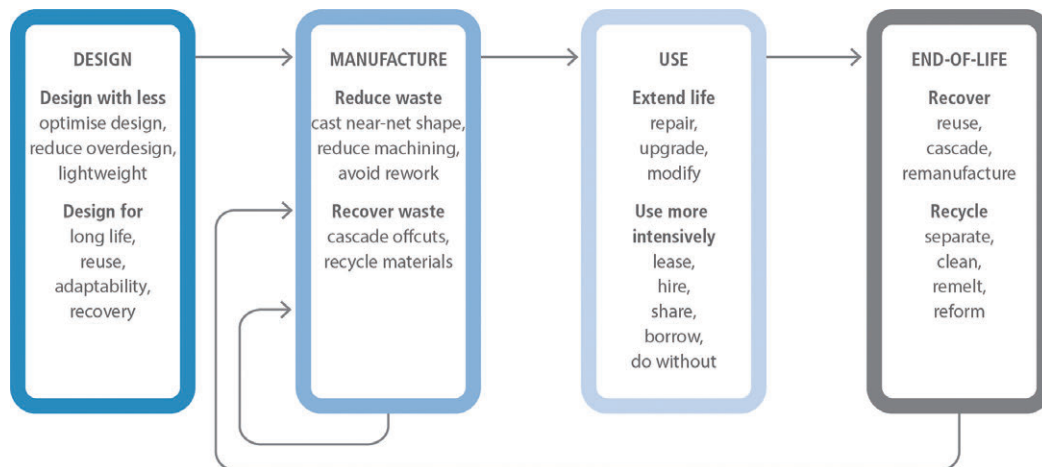


Fig. 1 Material efficiency (ME) strategies across the value chain<sup>2)</sup>.

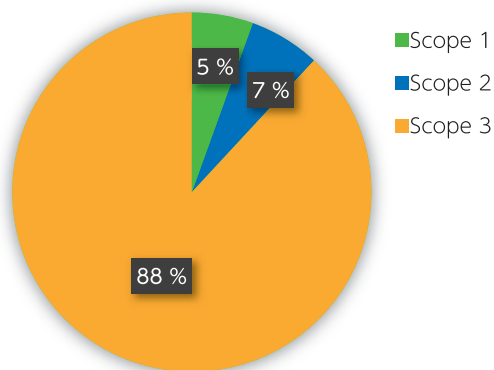


Fig. 2 Fraction of Scope 1, 2 and 3 occupied in total CO<sub>2</sub> emission from SHINAGAWA group.

イクルにおける単位量あたりのGHG排出量をCO<sub>2</sub>等量として評価する指標で、算出方法の標準化や集計が進んでいる。CFPにはScope 1 自社の燃料使用等に伴う直接排出、Scope 2 電力等の外部から供給されたエネルギーの使用に伴う間接排出、Scope 3 その他の間接排出、という3つのカテゴリーが定義されており、Scope 3には購入した物品(原料、事務用品等)やサービスが排出したGHG、輸送(サプライヤーからの購入物品や製品のお客様への輸送)で排出されるGHG、従業員の通勤・出張に伴って排出されるGHG等、あらゆるものが含まれる。Scope 3に購入原料が含まれることから、CFPを用いればGHG排出低減に及ぼすリサイクルの効果を定量的に評価することが可能となる。従って、CFPの集計と開示はリサイクルの推進に効果的である。さらに将来、炭素税に代表されるカーボンプライシングの取り組みが広がると、コストの観点からもリサイクルの重要性が増してくる。

Fig.2に当社グループのGHG排出量に占めるScope 1, 2, 3の構成比を示す。最も比率が高いScope 3の主体は

Change (IPCC) issued the 6<sup>th</sup> Assessment Report (AR6) in 2022. In chapter 11 of AR6, GHG emission from the industrial sector was discussed and the concept of Material Efficiency (ME) was proposed as one of the strategies for GHG emission reduction. Fig.1 shows the ME improvement in the lifecycle of materials and products<sup>1,2)</sup>. Several options for improving ME across the whole lifecycle are shown and the effectiveness of recycling in the stages of manufacturing and end-of-life are indicated clearly.

Under the circumstances, the adoption of the “carbon footprint of products (CFP)” as an indicator of GHG emission is quickly expanding. The CFP is a designation which considers the GHG emissions per unit accumulated through the lifecycles of products and services. Standardizations of calculation methods used for the CFP and practical calculations are progressing in many organizations. Currently, CFP includes 3 categories as follows; Scope 1: direct emissions from their own facilities by fuel consumption, Scope 2: indirect emissions by using energy provided from outside the company such as electrical power, and Scope 3: other indirect emissions. Scope 3 includes all GHG emissions such as emissions from production process of purchased material and services (raw materials, office equipment, and so on), emissions from transportation and delivery (transportation from suppliers and delivering products to customers), emissions from employees’ commuting and business trips, and other such energy consuming categories. Since scope 3 includes purchased raw materials, it can quantify the impact of recycling. Hence, disclosure of the CFP motivates promotion of recycling. Moreover, when carbon pricing such

耐火物原料の製造に関するGHG排出で、当社グループの総GHG排出の70 %以上を耐火物原料製造時に発生するGHGが占めている。これより、リサイクルの推進はCFPの低減に効果的といえる。

この取り組みをさらに推進するため、当社は製品群を横断するカテゴリーとして「グリーンリフラクトリー」を独自に定義、各種製品を開発・上市している。昨年発行した品川技報第67号(2024)に掲載した「環境配慮型セメントロータリーキルン用Green Refractory」<sup>3)</sup>や「環境に配慮したリサイクルMgO-Cれんが“Green Refractories”シリーズ」<sup>4)</sup>はそれに該当する。本報ではグリーンリフラクトリーについて述べ、そのカテゴリーの製品のいくつかを紹介する。

## 2. グリーンリフラクトリーの定義と構成

当社は、耐火物リサイクル品および他産業で排出される副産物を「グリーン原料」と呼ぶことにした。ライフサイクルの観点から使用済耐火物や耐火物の製造プロセスで発生した加工残材等の産業廃棄物処理に必要なCFPは耐火物製品に配分される。また、各工業製品の副産物にCFPは配分されない。従ってグリーン原料とはCFPをゼロとみなすことができる耐火物原料である。

Fig.3にグリーン原料の構成について示す。グリーン原料は、加工端材、残材、不合格耐火物製品、使用済耐火物といったリサイクル原料と他産業で発生する副産物である。リサイクル原料には自社製品や他社製品も含まれる。これらグリーン原料を20 %以上含有する製品を「グリーンリフラクトリー」と定義した。

Fig.4にグリーンリフラクトリーの構成を示す。それぞれの製品には特長があり、原料の適切な選定と最適製造プ

as carbon tax becomes widely employed, the significance of recycling will increase in terms of cost competitiveness.

Fig. 2 shows occupation of scope 1, 2 and 3 in total GHG emitted from SHINAGAWA refractories in 2023. More than 70 % of the total GHG emission was occupied by virgin raw materials manufacturing processes. Therefore, it is safe to say that promotion of recycling has significant impact on CFP reduction.

In response to the need to act on the trend for reducing CFP, SHINAGAWA refractories launched an original category called “green refractory”. The category stretches across our whole refractory product portfolio and several products have already been developed and are commercially available. The previously published articles, “Environmentally Friendly Green Refractory Bricks for Cement Rotary Kiln<sup>3)</sup>” and “Environmentally Friendly Product -MgO-C Green Refractories-<sup>4)</sup>”, both of which were issued in SHINAGAWA Technical Report No. 67 (2024), described developed products in the category of green refractory. In this article, the definition of green refractory will be described followed by the introduction of several developed products that we categorize as green refractory.

## 2. “Green Refractory” an Original SHINAGAWA Concept

“Green refractory” is an environmental conscious category both conceived by and unique to SHINAGAWA Refractories Co., Ltd. Products in the category of green refractory must include at least 20 mass% internally/externally recycled refractory materials and/or byproducts derived from other industrial sectors. SHINAGAWA also designates

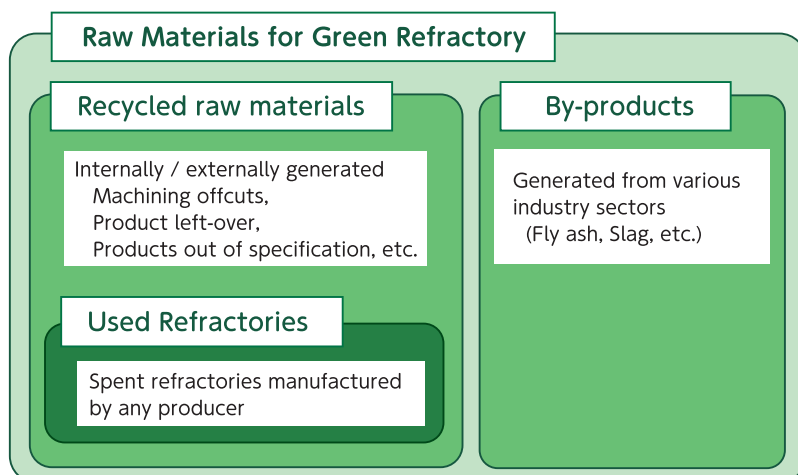


Fig. 3 Raw materials for green refractory products.



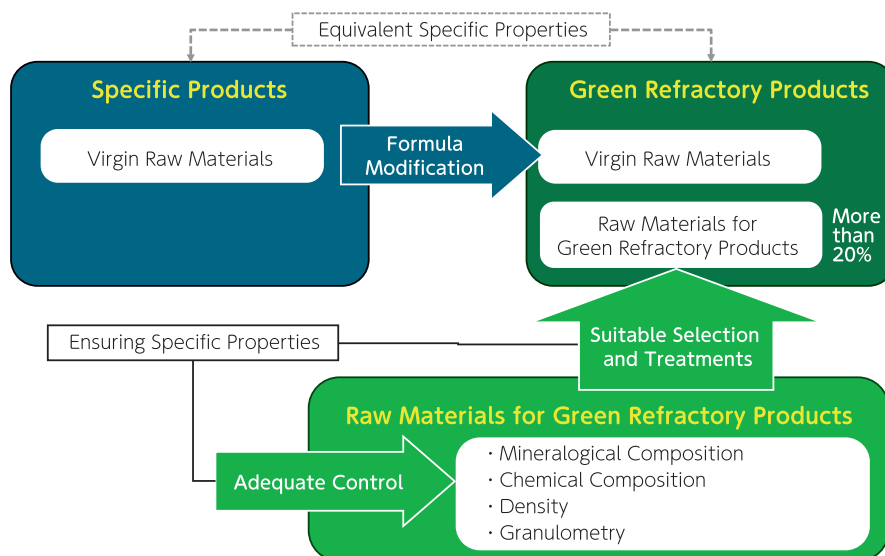


Fig. 4 Arrangement of green refractory products.

Table 1 Classification of refractory raw materials in terms of production process

Category	Natural Raw Materials		Artificial Raw Materials		Raw Materials for Green Refractory
Process	Excavated	Excavated and burnt	Synthesized and sintered	Synthesized and fused	Recycled Recovered
Example	Clay Quartz Chrome-ore Graphite ...	Chamotte Burnt Magnesia Bauxite Aluminous Shale ...	Sintered Alumina Sintered Magnesia Sintered Spinel Sintered Mullite ...	White Alumina Brown Alumina Fused Magnesia Fused Zirconia ...	Spent refractory Products out of specification Recovered slag Recovered fume ...
GHG emission	Small	Medium	Very Large		Negligible

ロセスによってそれを発揮させている。これら原料の一部がグリーン原料に置き換わっても製品の特長は同等に維持される必要がある。そこで、それぞれのグリーン原料を適切に管理、使用可能なものを選定した上でバージン原料の配合設計も調整している。その際、製品の品質特性の維持が最優先されるため、外観にバラツキが生じる場合がある。

### 3. 耐火物原料の製造工程

耐火物原料は従来、天然原料と人工原料に大別されてきた。しかしGHG排出量の視点からみると、耐火物原料は天然採掘原料、焼成天然原料、焼結人工原料、電融人工原料、グリーン原料に分けられる (Table 1)。

#### 3.1 採掘天然原料、焼成天然原料

Fig.5に天然原料の製造プロセスを示す。天然採掘原料は採掘した鉱物資源を選鉱、粉碎、分級(篩分け)、水洗、

these raw materials as “green raw materials”. From the viewpoint of product life cycle, CFP included in industrial waste treatments of spent refractories and remnants of refractory manufacturing processes are allocated to the products, not to the spent refractories and remnants themselves. Also, CFP is not allocated to byproducts. Therefore, in other words, green raw materials are raw materials of which their CFP is regarded as zero. Fig. 3 summarizes or concept of “green raw materials”. Green raw materials consist of spent refractories manufactured by our company and other companies, remnants of refractory manufacturing process generated from our plant and other companies’ plants and byproducts derived from other industries.

Fig. 4 shows how our green refractory products are arranged. Each product possesses its own unique characteristic that has been achieved by a

乾燥，といった工程で精製して得られる。高温処理プロセスを経ないためGHG排出は採掘設備，精製設備，輸送設備で使用される動力に起因するものが主で，排出量は少ない。粘土，珪石，クロム鉱，黒鉛等はこのようにして得られる。

Fig.5中に示されているシャモットは粘土を成形して1000℃を超える温度で焼成して緻密性を高めたものである。焼成工程で燃料を消費するため比較的GHGの排出が多くなる。ここではシャモットの例を示したが，天然に産する炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ ) や炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を1000℃未満での加熱により脱炭酸して得られるマグネシア ( $\text{MgO}$ ) や石灰 ( $\text{CaO}$ ) も焼成採掘原料に分類される。これらの加熱温度は比較的低温であるが，式(1),(2)に示す脱炭酸反応に伴い多量の $\text{CO}_2$ が排出されるためCFPは大きい。



suitable selection of raw materials and appropriate manufacturing processes. These representative characteristics should be maintained even if some portion of its raw materials are substituted by green raw materials. Hence, green raw materials are suitably managed, and suitable ones are applied. In addition, formulations of virgin raw materials are modified if necessary. In this process, maintaining the distinctive characteristics is prioritized so external appearance varies occasionally.

### 3. Manufacturing Process of Refractory Raw Materials

Conventionally, refractory raw materials are classified as natural raw materials and artificial raw materials. Focusing on GHG emission quantities, however, refractory raw materials should be classified as excavated natural raw materials, burnt natural raw materials, sintered artificial raw materials, electrical fused artificial raw materials and green raw materials as summarized in Table 1.

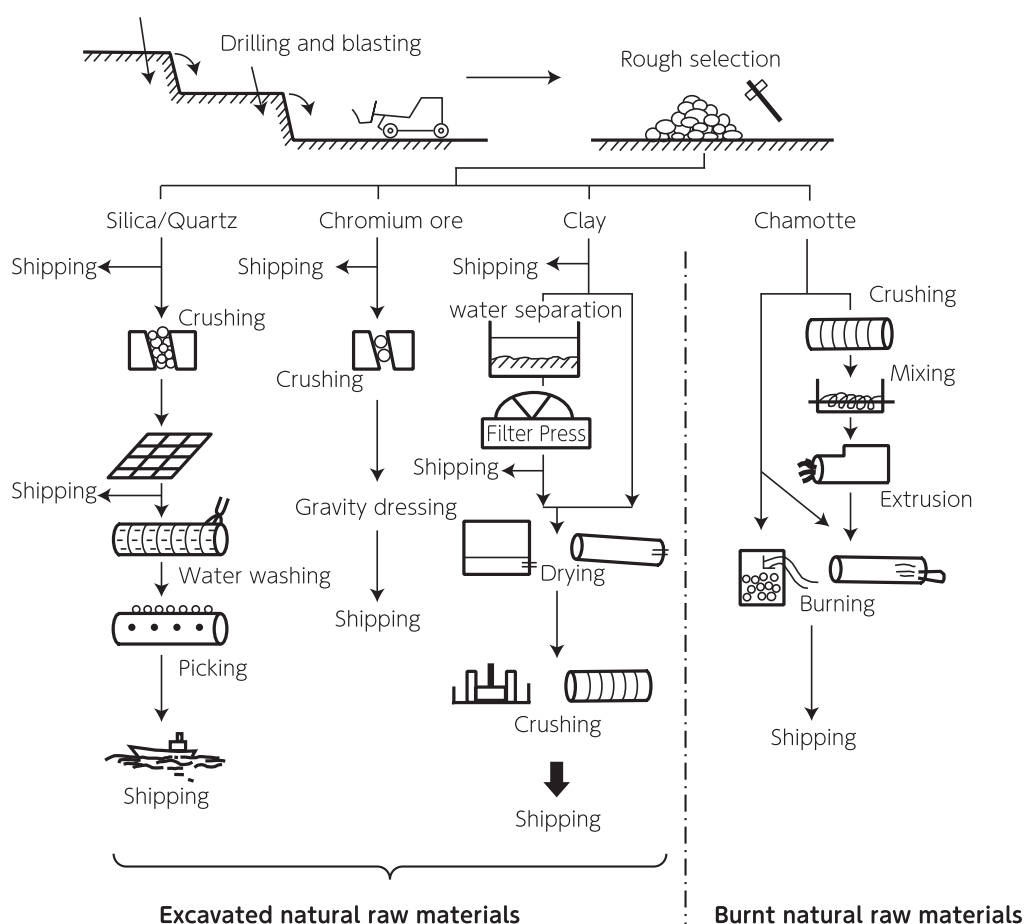


Fig. 5 Schematic diagram for natural raw material processing.

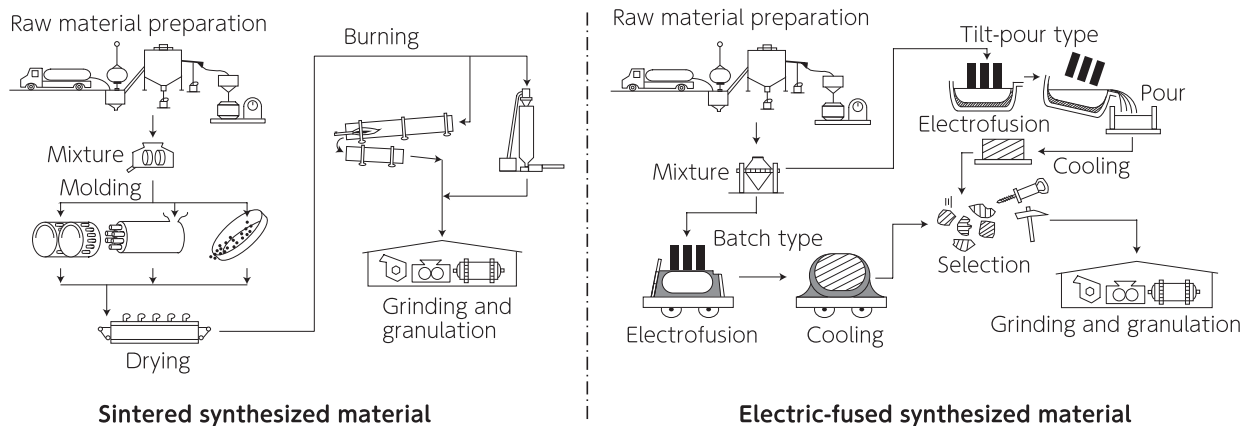


Fig. 6 Schematic diagram of artificial raw material processing.

このようにして排出されるCO<sub>2</sub>は化石燃料の燃焼や電力の使用等によるエネルギー消費に伴われるものではない。これらはプロセス起源のGHGと呼ばれエネルギー起源のGHGと区別される。

### 3. 2 焼結人工原料，電融人工原料

高純度かつ緻密で非常に高い耐熱性と耐化学反応性を示す人工原料は多くのGHGを排出して製造される。Fig.6に人工原料の代表的なものとして、焼結原料と電融原料の製造プロセスを示す。高純度とするため、水溶液中の化学反応で合成して得られる高純度粉末が原料として用いられることが多い。焼結合成原料は高純度粉末に焼結助剤を添加、加圧成形や転動造粒で塊状にしたものを1500℃を超える高温で焼結させてほぼ理論密度まで緻密化したものを粉砕して得られる。

電融原料は高純度粉末に融剤を加えたものをアーク加熱することで熔融、徐冷して固化させたものを粉砕して得られる。このとき熔融物は中央部ほどゆっくり冷却されるので単結晶が大きく発達し、その部分は融剤起源の不純物が濃集する粒界が少ないため純度も高いものとなる。

このように、焼結人工原料や電融人工原料は熱処理温度が高いためCFPが大きくなる。さらに、CFPの集計には高純度粉末の合成プロセスで使用される薬品の製造で排出されたCFPを加味する必要がある。このように耐火物原料のCFP算出は複雑で、排出係数はまだ十分に整備されておらず、耐火物原料のCFPはまだ暫定的なデータが多い。

### 3. 3 グリーン原料

Fig.7にグリーン原料のうち使用済耐火物リサイクル原料の再生に必要なプロセスのいくつかを示す。耐火物は使用中に組織への熔融物やガスの侵入による変質(Fig.8)、等を受ける場合がある。また、多くの耐火物ライニングは複

### 3. 1 Excavated natural raw materials and burnt natural raw materials

Fig.5 shows the natural raw material manufacturing processes. Excavated natural raw materials are obtained by mineral processing, ore dressing, sieving, washing and drying. Since high temperature heat treatment processing is excluded in the process, only a very minute amount of GHG is emitted from facilities for excavation, processing and transportation. Natural clay, silica sand, chrome ore, natural graphite and so on are obtained by this process.

In Fig.5, chamotte is a natural raw material densified by the heating of molded mass of clay at temperatures above 1000℃. Therefore, relatively large amounts of GHG are emitted from the heating process so it is classified as a burnt natural raw material. In addition, raw materials such as lime (CaO) and dead burnt magnesia (MgO) are also classified as burnt natural raw materials since they are obtained by calcination of carbonates (CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>) at temperatures below 1000℃. Although the calcination temperature is low, a large amount of CO<sub>2</sub> is emitted according to the calcination reactions indicated in Eqs. (1) and (2), resulting in large CFP.



This kind of CO<sub>2</sub> emission, which is not caused by combustion of fossil fuels and/or consumption of electricity, is called process GHG and is distinguished from GHG emitted by energy generation process.

### 3. 2 Sintered artificial raw materials and electric fused artificial raw materials

The production of most artificial raw materials,



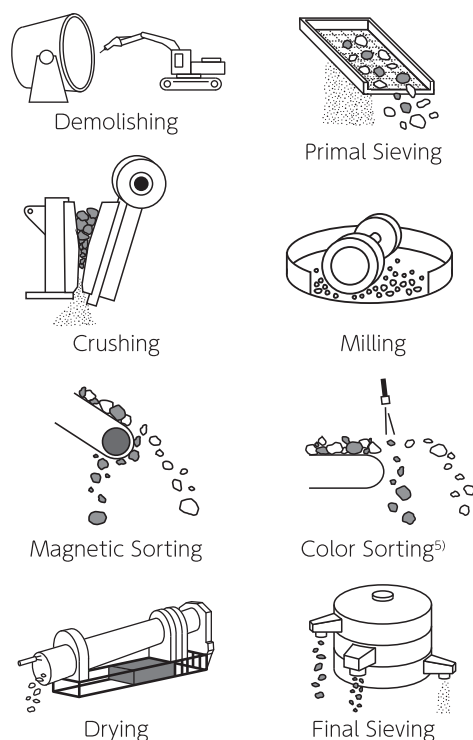


Fig. 7 Examples of process for reproduction of raw materials for green refractory products.

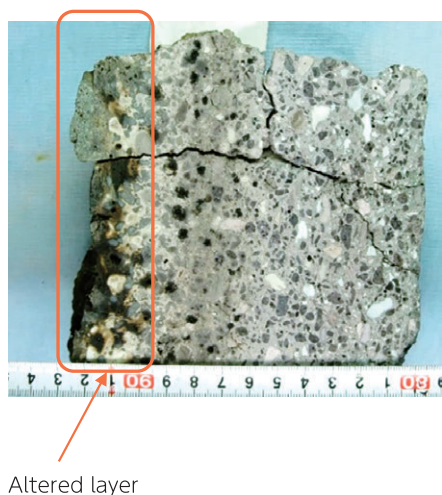


Fig. 8 Altered layer formation on the surface of spent refractory.

数の種類の耐火物が混在している。さらに解体された使用済耐火物の保管場所で粉塵や土砂が混入する場合もある。従ってグリーン原料として再生するためには混在物、混入物の選別や変質部の除去が必要である。

これらのプロセスのうち、変質部の除去や選別はマニュアルで行われており時間とコストがかかっている。変質部と健全部はFig.8のように異なる色調を示す場合が多い。

which are pure dense ones exhibiting high temperature resistance and high chemical reaction resistance, is accompanied with the emission of large amounts of GHG. Fig.6 exemplifies manufacturing processes of sintered raw materials and electric fused raw materials as representative of artificial raw materials. In many cases, high purity powder synthesized through a series of chemical reactions in an aqueous solution are used. Sintered raw materials are obtained by crushing mass bodies which have been densified close to their theoretical densities by sintering green bodies consisting of pure powder containing sintering agent, which had been obtained by tumbling granulation or pressing, at the temperature above 1500 °C.

Electric fused raw materials are obtained by crushing mass formed by gradual solidification of molten salt, which had been melted by arc heating of pure powder containing flux. In the cooling stage, large single crystals tend to be formed in the center of a solidified mass since the cooling rate is slower than peripheral. From the central part of the solidified mass, therefore, pure raw material grains with only a very small portion of single crystal boundary, in which impurities derived from flux condenses, can be obtained.

As mentioned above, sintered artificial raw materials and electric fused artificial raw materials have a large CFP since their manufacturing processes consume a considerable amount of energy. Additionally, in order to calculate the CFP of such artificial raw materials, the CFP which had been emitted to produce the chemical compounds used for pure powder synthesizing process should be taken into account. This indicates the complexity of accurate CFP evaluations of refractory raw materials. Hence, standardization of the emission factor of refractory raw materials is insufficient so far, thus, applying tentative values of CFP for some raw materials is inevitable.

### 3. 3 Green raw materials

Fig.7 exemplifies facilities which are used for refractory recycling. In the case of recycling refractories, particularly those used for vessels with severe operational constraints, spent refractories tend to suffer from alterations caused by infiltration of corrosive gas, molten salt and molten metal as shown in Fig.8. Furthermore, many vessels consist of multiple kinds of refractories and sand and dust are contaminated in a spent-refractories storage area. Therefore, sorting of materials and removing of altered layers are necessary to recover the spent

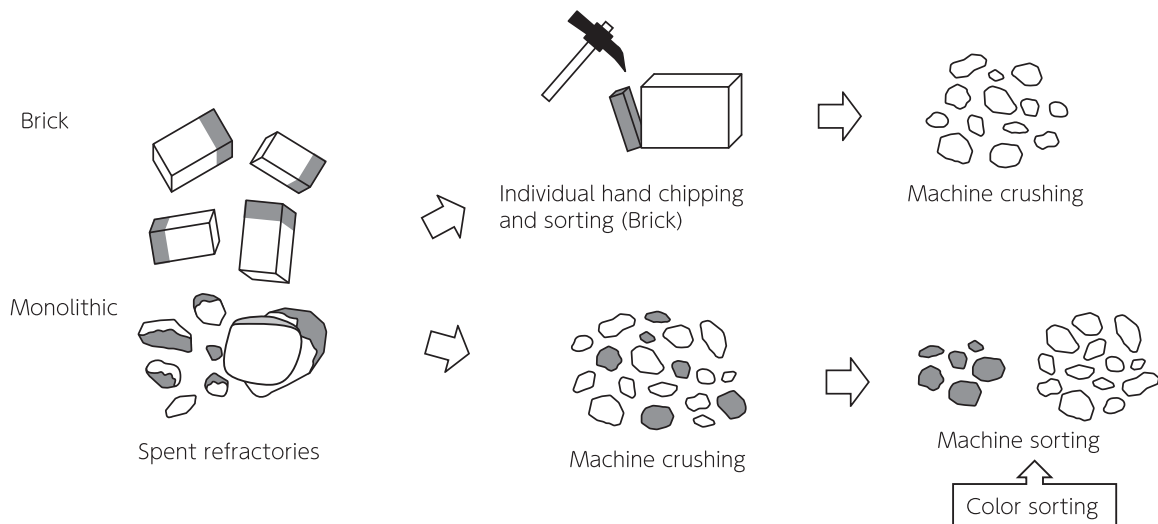


Fig. 9 Altered layer elimination processes.



Fig. 10 Appearance of color-sorted raw material for green refractory products.

Fig.6に示されている色彩選別技術はJFEスチール殿と共同で開発、実装し現在稼働中である<sup>5)</sup>。Fig.9に変質部の除去プロセスを示す。通常プロセスでは手作業で一つずつ変質部を除去(ケレン)したものを粉砕して原料化する。この作業は、同じような形状のれんがに対しては比較的容易に適用が可能であるが、使用済の不定形耐火物は形状も大きさも様々で実施が困難であった。これに対し、先に粉砕して粉砕後の粒子の色調の違いを利用して選別するのが色彩選別である。Fig.10に色彩選別後の良品と不良品の外観例を示す。この技術は変質部の除去に限らず色調で違いを識別できるケースに適用可能である。

グリーンリフラクトリーが安定して使用されるためにはグリーン原料の特性が安定していることが重要で、使用済耐火物の混在や汚染の程度が大きいほど再生コストは大きくなる。

refractories as green raw materials.

Among the process, removal of altered layers and sorting are carried out manually, so these are the time and cost consuming step. In many cases, as can be seen in Fig. 8, the altered layer shows a different color tone from the unaltered layer. Thus, the color sorting technique shown in Fig. 6 was developed in collaboration with JFE steel and has been implemented on an industrial scale<sup>5)</sup>. Fig. 9 schematically shows the removal procedure of the altered layer. In general, colored altered layer removal and sorting are carried out one by one manually, then, the unaltered layer is crushed to get green raw materials. Although it can be carried out easily in the case of refractory bricks which exhibit almost equivalent geometrical dimensions, it is troublesome for spent monolithic refractories, which show a wide variety of shapes and sizes. On the other hand, in case of color sorting, sorting according to color difference is performed on equivalent size grains, which were crushed in advance. Fig. 10 compares the external appearance of the crushed materials sorted by color sorting. It is applicable to any case of sorting according to color tone other than sorting of the altered layer.

To supply green refractory products with stable performance, it is crucial to control green raw materials with sufficient consistency, thus, recovering cost to ensure the stable properties of green raw materials become larger as the degree of contamination and pollution of as-received spent refractories increases.

#### 4. グリーンリフラクトリーのCFP削減効果

Fig.11～13に、汎用定形製品、用途別定形製品、不定形製品それぞれの製品群におけるグリーンリフラクトリー開発品のCFPを従来品に対する指数で示す。開発品のCFP削減効果は製品によって異なる。これは、代替されるバージン原料のCFPの違い、グリーン原料添加量の違い、自社工程から排出されるGHGの違い、等による。次章以降でこれらグリーンリフラクトリー製品について示す。

なお、CFPの算出は社内基準で行った。原料のCFPの算出は入手した情報を元に社内で合理的に見積もった値を用いたが仮定も多く、今後の精査によって変動する可能性がある。

#### 4. Effect of Green Refractory on Reduction of CFP

Fig. 11 to 13 exemplify the CFP rate of developed green refractory products normalized by conventional products by product group as versatile brick, specified brick and monolithic refractories, respectively. The CFP reduction degree of developed products differs according to the product group. This is attributable to differences in CFP of the virgin raw materials to be substituted, applicable amount of green raw materials, contribution of GHG amount emitted from our own manufacturing process, and so on.

It should be noted that each CFP of our products has been evaluated according to our internal

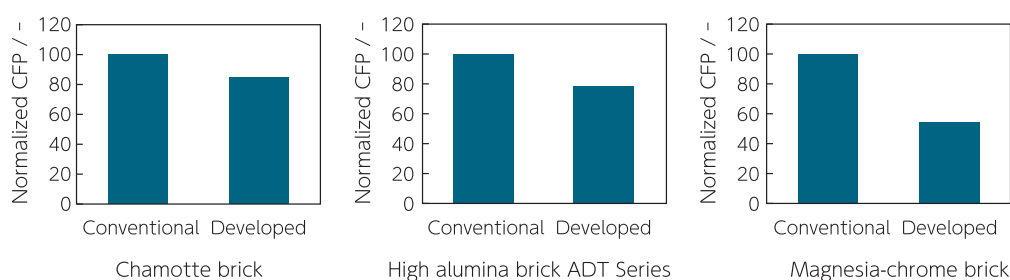


Fig. 11 Examples of CFP reduction degree of developed bricks for versatile application.

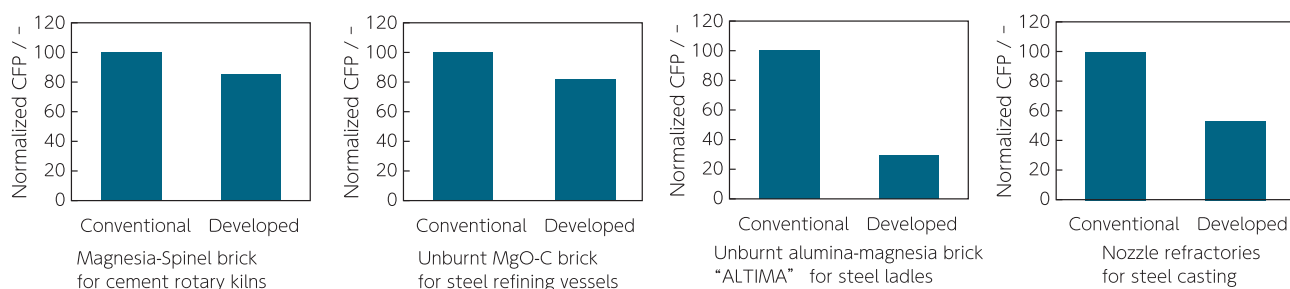


Fig. 12 Examples of CFP reduction degree of developed bricks for specific application.

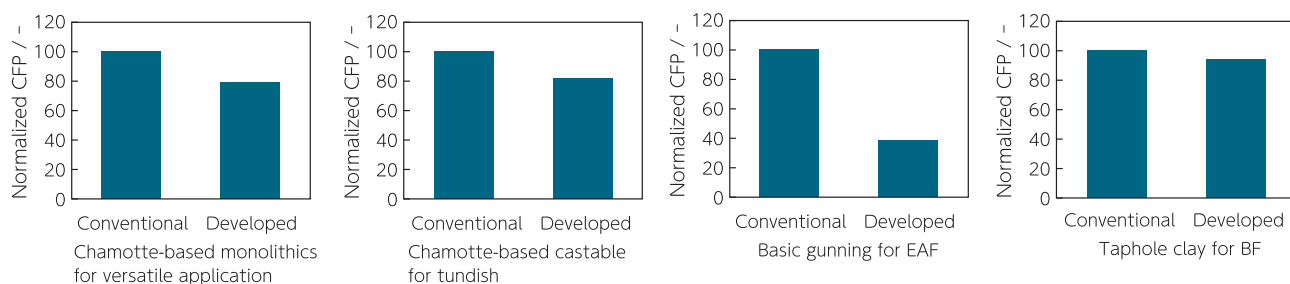


Fig. 13 Examples of CFP reduction degree of monolithic refractories.

## 5. 汎用定形品のグリーンリフラクトリー

### 5. 1 汎用シャモット質れんが

シャモットとは粘土を成形後、焼成して焼き締めたものを粉砕して得られる耐火物原料で、これを主成分としたれんがは、粘土質れんがまたはシャモット質れんがと呼ばれる。シャモット質れんがは各種鉄製鉄用設備の永久張り、非鉄金属の誘導炉やガラス窯のタンクブロックなど幅広い用途で使用されており、極めて汎用性が高い。汎用シャモット質れんがの特性を示す指標としてはSK番号で分類される耐火度を用いることが多く、その用途に適した耐火度を示すれんがが選択される。当社は汎用シャモット質れんがのグリーンリフラクトリーを開発した。Table 2に開発品の例を示す。Table 2で、SK32, SK33が耐火度に対応している。また、汎用品に分類している中で、耐スポーリング性に優れるFシリーズと緻密で耐食性に優れるLシリーズに対しても同様にグリーンリフラクトリーの開発を行った。FシリーズとLシリーズの開発品の品質例をTable 3に示す。

### 5. 2 高アルミナ質れんが ADTシリーズ

耐火物はその用途によってさまざまな熱的影響を受ける。代表的なものは加熱、冷却の繰り返しによる熱的スポーリングであるが、熱風炉のような炉高の高い設備では高温下で自重による強い荷重を受けながら数十年にわたり使用されることから耐クリープ性が要求される。そうした用途に対し、当社は高い耐スポーリング性と耐クリープ性

standard. The CFPs of many raw materials were assessed rationally by referring to obtained information, some of which may include inaccurate hypothesis. Thus, some of the values will vary according to detailed examinations in the future.

From the next section, the typical properties of these green refractory products will be introduced.

## 5. Green Refractory for Versatile Brick

### 5. 1 Versatile chamotte bricks

Chamotte is a refractory raw material obtained by crushing a sintered mass of molded clay. Bricks mainly composed of chamotte are called chamotte bricks or fireclay bricks. Since chamotte bricks exhibit wide versatility, they are applied to a wide range of facilities of high temperature industries such as permanent linings of vessels for iron and steel making, induction furnaces for non-ferrous metal making, tank blocks of glass making furnaces, and so on. Since versatile chamotte brick is classified by refractoriness indicated by SK number, suitability of brick application is evaluated according to SK number. We developed versatile chamotte bricks in the category of green refractory. Table 2 provides the typical properties of the developed bricks. In Table 2, I.D. as SK32, SK33 indicates refractoriness. Additionally, we have versatile bricks possessing specific characteristics and bricks with these specific characteristics categorized by green refractory were developed. Table 3 provides the typical properties

Table 2 Typical properties of developed chamotte bricks

	G.SK32	G.SK34	G.SK36
Chemical Comp. / % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34 2.0	40 2.0	58 1.9
Apparent porosity / % Bulk specific gravity / - Cold crushing strength / MPa	23.0 2.05 29	22.0 2.10 34	21.0 2.35 64

Table 3 Typical properties of developed chamotte bricks (F-series, L-series)

	G.SK34	G.SK34F	G.SK34L
Chemical Comp. / % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 2.0	43 1.8	41 1.4
Apparent porosity / % Bulk specific gravity / - Cold crushing strength / MPa	22.0 2.10 34	15.0 2.25 54	13.5 2.35 88



Table 4 Typical properties of developed ADT-series bricks

	G.ADT-60	G.ADT-80
Chemical Comp. / %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63	80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.6
Apparent porosity / %	15.0	16.0
Bulk specific gravity / -	2.55	2.85
Cold crushing strength / MPa	64	69
Refractoriness under load (T <sub>2</sub> °C) Load: 0.2MPa	1700	1700

Table 5 Typical properties of developed Magnesite-chrome bricks

	G.DIR-7	G.S-DIR-6-5
Chemical Comp. / %		
MgO	73.4	65.9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.1	19.4
Apparent porosity / %	19.2	17.8
Bulk specific gravity / -	3.00	3.09
Cold crushing strength / MPa	45	45

を併せ持つADTシリーズをラインナップし、ご好評をいただいている。今回ADTシリーズと同等の特性を持つグリーン原料添加G.ADTシリーズを開発した。Table 4にG.ADTの品質例を示す。

### 5. 3 マグネシア・クロム質れんが (マグクロれんが)

マグネシア・クロム質れんが(マグクロれんが)は、製鉄工程で使用される製鋼炉、銅を始めとする非鉄精錬炉、石灰製造炉、その他多くの工業炉の内張り材として使用されている。これら設備から発生する使用済れんがは稼働面に浸潤層を形成しているが、背面側は浸潤成分が少なく原れんが組成に近い。そこで浸潤層をケレン除去、健全な部位をグリーン原料として使用するマグクロれんがを開発した。開発品の例をTable 5に示す。

## 6. 用途別定形品のグリーンリフラクトリー

### 6. 1 セメントロータリーキルン用マグネシア・スピネル質れんが (マグスピれんが)

マグネシア・スピネル質れんが(マグスピれんが)の主要な用途はセメントロータリーキルンである。セメントロータリーキルンを解体してれんがをリサイクルする場合は目地鉄板などの除去が必要となる。その後、粉碎、篩がけ、脱鉄等を実施して再原料化、それらをグリーン原料として

of F series which exhibits high spalling resistance as well as L series which is a dense brick showing high corrosion resistance.

### 5. 2 High alumina brick: ADT series

Refractories are exposed to various kinds of thermal environments according to conditions of application. Although the most typical one is repetition of heating-cooling cycles, resulting in thermal spalling, high creep resistance is required for tall facilities such as hot stoves since the bricks must withstand considerable compressive load caused by their own weight under high temperature conditions for decades. For this kind of application, ADT series, which shows high thermal resistance as well as high creep resistance, has been used with a good reputation. Adding to this, G.ADT series, which is a product lineup categorized under green refractory, showing equivalent properties to ADT series, was developed. Table 4 exemplifies the properties of G. ADT series.

### 5. 3 Magnesite-chrome brick

Magnesite-chrome bricks are applied to the working lining of various industrial furnaces such as steel refining vessels of steel mills, non-ferrous metal refining furnaces such as copper smelter, lime-making furnaces, and so on. Although spent Magnesite-chrome bricks derived from these facilities have an



Table 6 Typical properties of developed magnesia-spinel bricks for cement rotary kilns

	G.SP-8DC	G.ELK-12CX-1	G.ELK-12X-1	G.SP-8L
Chemical Comp. / %				
MgO	78.7	83.1	84.4	80.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9	12.0	12.3	17.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.1	-	-
CaO	-	-	-	0.7
Apparent porosity / %	16.8	16.2	16.0	16.8
Bulk specific gravity /-	2.96	2.98	29.8	2.93
Cold crushing strength / MPa	58	57	52	49

Table 7 Typical properties of developed MgO-C bricks for steel refining vessels

	G.MGT-2AB45	G.MGT-3AB244	G.MGT-4AB120
Chemical Comp. / %			
MgO	81	78	74
Free C	10	17	20
Apparent porosity / %	2.5	3.0	2.4
Bulk specific density /-	3.03	2.99	2.93
Cold crushing strength / MPa	59	50	46

含有するれんがを開発した。Table 6に開発品の例を示す。マグスピレンがについては前報でも取り上げている<sup>3)</sup>。

## 6. 2 製鋼炉用MgO-Cれんが

MgO-Cれんがは転炉や電気炉に代表される溶鋼を精練する設備に幅広く使用されるれんがで、耐食性、耐熱スポーリング性に優れる。MgO-Cれんがのグリーンリフラクトリーについては前報で報告した<sup>4)</sup>。さらにラインナップを増やしており、それらの例をTable 7に示す。

## 6. 3 溶鋼鍋用不焼成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgOれんが

### ALTIMA

ALTIMAは当社独自のカーボン不含有の不焼成れんがで、主に電気炉メーカー殿の取鍋の鋼浴部やフリーボード部に使用される。この製品は国内の一貫製鉄所で溶鋼鍋の敷や鋼浴部に使用されているアルミナマグネシア質キャストブルの技術を応用することで開発されたもので、次の特徴を有する<sup>6-8)</sup>。①施工にあたって流し込みや乾燥設備が不要、②低熱伝導率で熱ロスや鉄皮への熱負荷の低減が可能、③溶鋼のカーボンピックアップ防止。このようなALTIMAに使用済アルミナマグネシア質キャストブル起源のグリーン原料を使用する技術開発を行った。

Table 8に開発したグリーンリフラクトリーG.ALM-F028の代表品質を従来材ALM-F023と比較して示す。ALTIMAの重要な特徴は高温における荷重下の変形特性

infiltration layer on their hot face, the chemistry of their back side is almost equivalent to their original composition. Therefore, Magnesite-chrome brick in the category of green refractory were developed by including the unaltered part obtained by removing the infiltration layers. Table 5 provides the typical properties of the developed bricks.

## 6. Bricks for Specific Application in the Category of Green Refractory

### 6. 1 Magnesite-spinel bricks for cement rotary kilns

The main application of magnesite-spinel bricks is the cement rotary kiln. To obtain spent bricks from a cement rotary kiln, removal of the joint steel plate is necessary. Then they are subjected to crushing, sieving and magnetic sorting to recover them as green raw materials. By including these green raw materials, magnesite-spinel bricks categorized as green refractory were developed. Their typical properties are provided in Table 6. Other examples have been shown in previous SHINAGAWA technical reports<sup>3)</sup>.

### 6. 2 MgO-C bricks for steel making vessels

MgO-C bricks are widely applied to steel refining vessels such as basic oxygen furnaces and electric arc furnaces according to their superior resistance

Table 8 Comparison of typical properties of conventional unburnt brick ALM-F023 and developed unburnt brick G.AL-M-F028

	ALM-F023	G.AL-M-F028
Chemical Comp. / % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO	88 7	88 7
Apparent porosity / % Bulk specific density /- Cold crushing strength / MPa	10 3.40 59	10 3.39 31
Permanent linear change rate after heating at 1500 °C / %	1.55	1.69

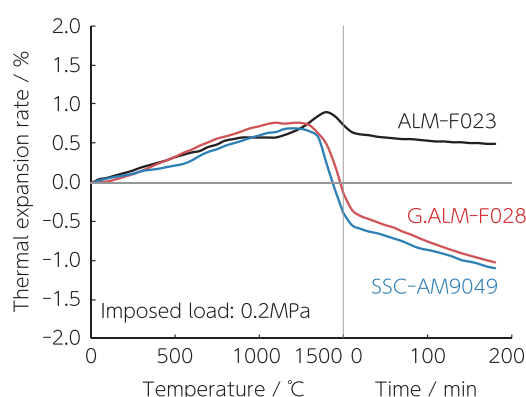


Fig. 14 Thermal expansion under load of ALTIMA and alumina magnesia castable.

であり、荷重下膨張を評価した。Fig.14に開発品の熱間での荷重下膨張曲線を従来材ALM-F023、不定形材SSC-AM9049と比較して示す。開発品はAM9049と同等の残存膨張率と適度な軟化変形性を示すことから、圧縮応力の緩和や目地開きを低減できる等、良好な熱間特性が期待できる。

#### 6. 4 連続 casting 用耐火物

中/下部ノズルは溶鋼の流量制御用耐火物であるスライドプレート下部に取り付けられ、溶鋼の整流化の目的で使用される不焼成耐火物である。スライドプレートは強度、耐摩耗、耐酸化性、耐食性、耐熱衝撃性など様々な特性を要求されるため、高純度原料が使用されている緻密な耐火物である。一方の下部ノズルは長時間溶鋼流に耐える必要があるため、高耐食性や高耐熱衝撃性の特性を必要とする。

これらのうちスライドプレートは、溶鋼と接する範囲が内孔周囲に限られている。この内孔周辺の不具合により流量制御機能が失われるとその他の部分が健全でも使用不可能となる。そこで、スライドプレートをリサイクルして得たグリーン原料を添加した中/下部ノズルを開発した。開

to chemical corrosion and thermal spalling. MgO-C bricks in the category of green refractory have been reported on previous SHINAGAWA technical reports<sup>4)</sup>. New ones have been developed and added to the lineup as listed in Table 7.

#### 6. 3 ALTIMA: unburnt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO brick for steel ladle

ALTIMA is our unique unburnt brick excluding carbon and is applied to the metal bath and free board of steel ladles of electric arc-based steel mills. ALTIMA, which was developed by applying technologies of alumina-magnesia castables which are widely used for the metal bath of steel ladles of Japanese integrated steel mills, shows the following unique characteristics; ① no equipment for casting and drying is required for installation, ② thermal load on steel shell can be reduced according to its lower thermal conductivity, and ③ carbon pick up to molten steel can be eliminated<sup>6-8)</sup>. We developed technology for spent alumina-magnesia castable addition to ALTIMA to obtain ALTIMA bricks categorized as green refractory.

Table 8 compares typical properties of G.AL-M-F028, which was developed for the category of green refractory and conventional ALM-F023. The essential property of ALTIMA is deformation behavior under load under high temperature conditions, thus, thermal expansion under load was evaluated. Fig.14 compares the thermal expansion curves under load of developed G.AL-M-F028, conventional ALM-F023 and a representative alumina-magnesia castable SSC-AM9049. The developed green refractory version shows permanent linear change equivalent to SSC-AM9049 as well as adequate ductile deformation, so, favorable high temperature functions such as compressive stress relaxation and joint opening mitigation are anticipated.

#### 6. 4 Refractories for steel continuous casting

The slide valve is a molten steel flow speed

発品は耐熱衝撃性を維持し、従来材質より高耐食性を有する。開発品の代表品質をTable 9に示す。

## 7. 不定形品のグリーンリフラクトリー

### 7.1 汎用キャストブル CN, CAシリーズ

“汎用品”と呼ばれる不定形耐火物は高温産業用のあらゆる設備に使用されている。これら汎用品は、骨材にシャモット原料を使用し、施工方法に応じて流し込み施工、ポンプ施工、こて塗り施工、吹付施工用アレンジして施工性を高めた製品ラインナップとなっている。5.1で述べたようにシャモット原料は極めて汎用性の高いシャモット質れんがの主原料でもあり、使用済シャモットれんがをリサイクルしたグリーンリフラクトリーが開発されている。シャモットれんがと同様に、シャモットれんがのグリーン原料を含有する各種汎用キャストブルのグリーンリフラクトリーを開発した。開発品の代表品質をTable 10に示す。

regulating system composed of a set of inner bore-installed plate refractories and middle/lower nozzle, which are the unburnt refractories installed under the slide valve plates to function as steel flow homogenizer. Since various kinds of superior characteristics such as strength, abrasion resistance, oxidation resistance, corrosion resistance and thermal shock resistance are simultaneously required for slide valve plates, dense plates consisting of high purity raw materials are applied. On the other hand, the lower nozzles must withstand intensive molten steel flow for long time periods, thus, superior corrosion and thermal shock resistance are necessary.

In the case of the slide valve plate, the area that contacts molten steel is limited to the inner bore. Once inner bore damage induces difficulty in accurate flow speed control, the slide valve plate has to be changed even though the rest of the part

Table 9 Typical properties of developed nozzle materials

	SVR-NHE25R	SVR-NHG25R
Chemical Comp. / %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	75
SiO <sub>2</sub>	6	4
ZrO <sub>2</sub>	6	6
C	6	6
Apparent porosity / %	5.0	7.5
Bulk specific gravity / -	3.08	3.05
Cold crushing strength / MPa	100	90

Table 10 Typical properties of developed versatile castables

	G.CN-140	G.CN-150	G.CA-160	G.CA-170
Chemical Comp. / %				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	48	52	60
SiO <sub>2</sub>	51	42	40	34
Permanent linear change / %				
110 °C – 24 h	-0.03	-0.04	-0.03	-0.03
1000 °C – 3 h	+0.13	-0.19	-0.16	-0.13
1400 °C – 3 h	+0.25			
1500 °C – 3 h		+0.96	+0.86	-0.91
Modulus of rupture / MPa				
110 °C – 24 h	4.3	5.5	5.5	5.2
1000 °C – 3 h	1.9	3.1	3.4	2.7
1400 °C – 3 h	10.7			
1500 °C – 3 h		15.2	15.0	15.3
Apparent porosity / %				
110 °C – 24 h	25.1	25.5	23.0	22.2
1000 °C – 3 h	31.2	31.3	28.9	28.0
1400 °C – 3 h	30.0			
1500 °C – 3 h		25.6	22.7	21.8

## 7. 2 タンディッシュ用流し込み材

タンディッシュとは製鉄における連続鑄造工程において溶鋼鍋から排出された溶鋼を一時的に貯留する容器で、溶鋼の注入部への分配機能や溶鋼鍋切替え時に鑄造を継続するためのバッファー機能を持つ。溶鋼の凝固工程である連続鑄造に使用される耐火物の品質の安定性は鋼の品質に影響を与えるとされ、タンディッシュ用耐火物についても安定した耐用性が求められる。一貫製鉄所における多くのタンディッシュライニングは、鉄皮側からハイアルミナれんが、内張用キャストブル、マグネシア質コーティング材の3層で構成されている。この中で、使用済の内張り用キャストブルのリサイクル原料を使用したタンディッシュ内張用キャストブルのグリーンリフラクトリーを開発した<sup>5)</sup>。Fig.15, 16に加熱後の残存線変化率と曲げ強度を、Table 11に代表品質を従来品と比較して示す。

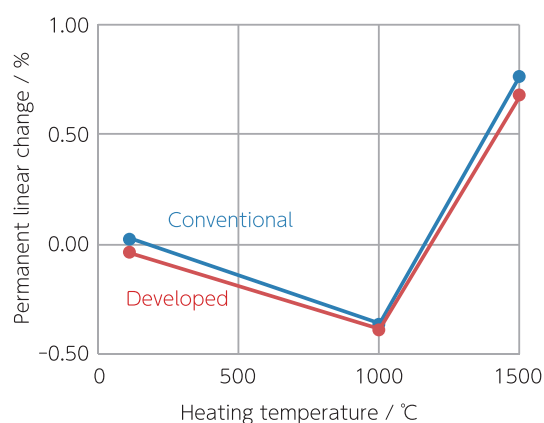


Fig. 15 Comparison of permanent linear change of developed tundish castable and conventional tundish castable.

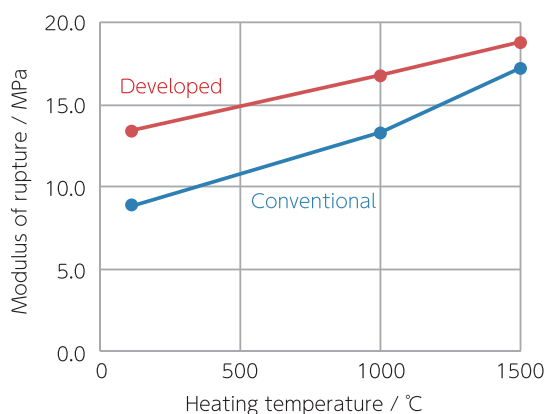


Fig. 16 Comparison of modulus of rupture of developed tundish castable and conventional tundish castable.

is in an undamaged condition. Thus, middle/lower nozzles including green raw materials obtained from spent slide valve plates were developed. These materials, categorized by green refractory, show equivalent thermal shock resistance and superior corrosion resistance compared to conventional material. Table 9 provides the typical properties of the developed materials for middle/lower nozzles.

## 7. Monolithic Refractories

### 7. 1 CN, CA series: generic castable

According to their great versatility, generic monolithic refractories, which are composed of chamotte aggregates, are used for all kinds of facilities in the high temperature industry. Many kinds of generic monolithic refractories are available in variations correspond to installing method such as casting, pumping, troweling, and gunning, by suitable arrangement of their composition. As described in 5.1, chamotte is the main raw material of the versatile chamotte bricks and chamotte bricks categorized as green refractory have been developed. In the same way, generic castables categorized as green refractory were developed by including green raw materials obtained from spent chamotte bricks. Table 10 provides the typical properties of the developed materials.

### 7. 2 Castable for tundish

The tundish is a vessel that retains molten steel discharged from a steel ladle temporarily and delivers the molten steel to its casting positions called strands. Thanks to the temporary retention, seamless casting with molten steel provided from multiple numbers of steel ladles becomes possible. Since tundish is the vessel used for the molten steel solidifying process, stable refractory performance is critical for quality steel products. Many of the tundish refractory linings of Japanese integrated steel mills are composed of high alumina brick, castables as working lining and a magnesian coating, respectively from steel shell. Among these, a working lining castable categorized as green refractory was developed by containing aggregate obtained from spent tundish castable<sup>5)</sup>. Fig. 15 and 16 show the permanent linear change and modulus of rupture, respectively and Table 11 provides its typical properties.

### 7. 3 Basic gunning mix for electric arc furnace repair

MgO-C bricks are applied to the side wall of electric arc furnaces used for steel making, and gunning materials consisting of basic aggregate are

Table 11 Comparison of typical properties of developed tundish castable and conventional tundish castable

	Conventional	Developed
Chemical Comp. / % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	56 40	56 38
Permanent linear change / % 110 °C – 24 h 1000 °C – 3 h 1500 °C – 3 h	+0.14 -0.30 +0.76	-0.03 -0.24 +1.87
Modulus of rupture / MPa 110 °C – 24 h 1000 °C – 3 h 1500 °C – 3 h	13.2 12.1 11.3	14.4 11.5 13.4
Bulk specific gravity / - 110 °C – 24 h 1000 °C – 3 h 1500 °C – 3 h	2.44 2.43 2.34	2.47 2.45 2.43

Table 12 Typical properties of developed basic gunning materials for EAF repair

	JTM-MF-23	JTM-MF-24	JTM-MF-25
Chemical comp. / % MgO CaO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79 2 5 6	75 2 5 9	70 1 5 14
Permanent linear change / % 1000 °C – 3 h 1500 °C – 3 h	-0.1 -0.3	-0.1 -0.5	-0.2 -0.6
Apparent porosity / % 1000 °C – 3 h 1500 °C – 3 h	29 26	27 25	26 24

### 7.3 電気炉補修用塩基性吹付材

製鉄プロセスに使用される電気炉は側壁にMgO-Cれんがが使用されており、その補修には塩基性の骨材を使用した吹付材が用いられている。電気炉のスラグはFeO、C/Sとも高いため、塩基性の吹付材が適する。6.1で述べたように、セメントロータリーキルンには塩基性のマグスピレんがが使用されており、セメントロータリーキルンで発生する使用済マグネシア・スピネルれんがをグリーン原料として使用したマグネシア-スピネル質吹付材を開発した<sup>9)</sup>。Table 12に開発品の代表品質を示す。

### 7.4 マッド材

高炉で使用されるマッド材は、出銑孔の閉塞が主目的である。加えて出銑回数減による作業負荷低減および出銑孔深度延長による炉壁を保護等、高炉の安定操業を支える役割を担うことから<sup>10)</sup>、重要な耐火物である。マッド材に要求される特性としては、出銑孔を開孔閉塞する際の開孔性

used as repairing materials since electric arc furnace slag exhibits high basicity with large amounts of FeO. As described in 6.1, basic magnesia-spinel bricks are used for cement rotary kilns, thus, basic gunning mix categorized as green refractory are developed by including basic aggregate obtained from spent bricks derived from cement rotary kilns<sup>9)</sup>. Table 12 provides typical properties of the developed products.

### 7.4 Taphole clay

Taphole clay is a monolithic material used for plugging tapholes of blast furnaces. It is crucial for blast furnace operation since it has to contribute to tapping number reduction in order to reduce workload and to suitable taphole depth preservation to protect the furnace side wall<sup>10)</sup>. Therefore, adding to good workability such as easy drilling and suitable plugging, superior corrosion resistance is required to maintain a stable inner taphole clay mass that is measured by taphole depth. To satisfy this variety of



Table 13 Comparison of typical properties of developed taphole clay and conventional taphole clay

	Conventional	Developed
Chemical Comp. / %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	25
SiO <sub>2</sub>	18	12
SiC + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	26	27
C	12	15
Modulus of rupture / MPa		
800 °C – 3 h	4.2	4.3
1500 °C – 3 h	8.1	9.1
Apparent Porosity / MPa		
800 °C – 3 h	28.8	29.0
1500 °C – 3 h	32.5	31.8
Bulk specific gravity / -		
800 °C – 3 h	2.05	2.06
1500 °C – 3 h	1.96	2.00
Normalized wear depth evaluated by slag corrosion experiment / -	100	35

と充填性といった作業性だけでなく、安定した堆積基盤(出銑孔深度)を築くための耐食性があげられる。このように多面的な特性を満たすために、マッド材の微粉部は、アルミナ、炭化珪素、カーボン、窒化珪素鉄および粘土といった複数の原料から構成されている。これに対し、グリーン原料の適切な組み合わせとバージン配合の調整を組み合わせ、化学成分を調整することで、各種グリーン原料を含有するマッド材を開発した。Table 13に開発品の代表品質を従来品と比較して示す。

## 8. 結言

当社は地球環境への貢献のひとつとして、耐火物リサイクルに取り組んできた。その取り組みを促進するために、内部および外部から得られる耐火物リサイクル品および他産業で排出される副産物をグリーン原料と、そのグリーン原料を20%以上含有する製品をグリーンリフラクトリーと定義、これに該当する各種製品を開発し、積極的な拡大を図っている。開発にあたって、グリーン原料の適切な処理と管理、適切なグリーン原料の選択、バージン原料の配合調整等を行い、それぞれの製品の特長を維持している。グリーンリフラクトリーは製品カーボンフットプリント(Carbon Footprint of Products: CFP)が低く、適用を拡大することで地球全体のGHG低減に資することができる。

requirements, the composition of the matrix part of taphole clay is carefully designed by optimizing the fraction of multiple kinds of powdery raw materials such as alumina, silicon carbide, ferro-silicon nitride and clay. We developed taphole clay categorized as green refractory by careful selection of multiple kinds of green raw materials and adjustment of virgin raw materials recipe. Table 13 provides its typical properties.

## 8. Conclusion

SHINAGAWA refractories Co., Ltd. has been implementing refractory recycling to contribute to the environment of our planet. To promote such activity, we created a product category unique to SHINAGAWA Refractories called green refractory, which we define as refractory products containing at least 20 mass% of internally/externally recycled refractories and/or byproducts derived from other industries, namely, green raw materials. We are aggressively developing refractory products categorized as green refractory and they are being added to our product lineup. These newly created products maintain their distinct characteristics by suitable selection of adequately treated and managed green raw materials. Since green refractory products exhibit low carbon footprint of product (CFP), anthropogenic GHG emissions from our planet can be reduced by promoting their application.

## References

- 1 ) Bashmakov, I.A., L.J. Nilsson, A. Acquaye, C. Bataille, J.M. Cullen, S. de la Rue du Can, M. Fishedick, Y. Geng, K. Tanaka, 2022: Industry. In IPCC, 2022: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. doi: 10.1017/9781009157926.013.
- 2 ) J., B. Mackey, F. Chiew, M.J. Costello, K. Hennessy, N. Lansbury, U.B. Nidumolu, G. Pecl, L. Rickards, N. Tapper, A. Woodward, and A. Wreford, 2022: Australasia. In: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 1581–1688, doi:10.1017/9781009325844.013.
- 3 ) K. Igabo: Shinagawa Technical Report, **67** 76-79 (2024).
- 4 ) E. Ishihara: Shinagawa Technical Report, **67** 80-85 (2024).
- 5 ) Y. Nakamura and H. Matsunaga: Proceeding of 12th Workshop for Refractories for Iron and Steel Making, Technical Association of Refractories Japan, 68-74 (2024).
- 6 ) T. Tada, H. Tomiya and M. Yoshida: Shinagawa Technical Report, **50**, 71-74 (2007).
- 7 ) N. Doi, H. Tomiya and A. Iida: Shinagawa Technical Report, **59**, 101-109 (2016).
- 8 ) T. Kasai and Y. Takakura: Shinagawa Technical Report, **63**, 4-16 (2020).
- 9 ) Japan PAT. No. 6880428.
- 10) T. Uenaka, Y. Yukubo, K. Shimomura, E. Yorita, K. Ohara, and H. Omori: Shinagawa Technical Report **32** 29-44 (1989).