

製鋼スラグからの鉄源回収技術の開発

Development of Iron Recovery Technique from Steelmaking Slag

中瀬 憲治 NAKASE Kenji JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (副課長)
星野 建 HOSHINO Takeru JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部
佐々木成人 SASAKI Masato JFE スチール スチール研究所 機械研究部 主任研究員 (課長)

要旨

JFE スチールでは、製鋼スラグからの鉄源回収を目的として、鉄・スラグ機械分離、スラグの高温還元、鉄分離後スラグの資源化に関する新プロセス開発を行っている。機械分離では磁力選別および密度分離方法の改善により、90%以上の金属鉄が回収できた。高温還元ではロータリーキルン型の装置を用い、塩基度 2.0 のスラグを 1370°C で処理し、スラグ中 Fe₂O₃ の 92% が還元できた。スラグをキトサンで被覆することにより、アルカリ溶出量は 1/10 以下に抑制できた。また、溶融スラグを直接鑄造し、岩石状に凝固する冷却条件を検討した。

Abstract:

In order to recycle iron in steelmaking slag, a new process concerning mechanical separation of iron from slag, slag reduction at high temperature, and slag recycle after iron separation has been developed. In the mechanical separation, more than 90% of metallic iron was collected from steelmaking slag by improving methods of magnetic separation and gravity separation. In the slag reduction at high temperature, 92% of Fe₂O₃ in separated slag was reduced by heating the slag of basicity (%CaO/%SiO₂) = 2.0 at 1643 K with rotary kiln. In the slag recycle after iron separation, alkaline elution from the slag was decreased to less than one tenth by coating slag with chitosan. Moreover, cooling conditions for direct casting of molten slag to rock shape were investigated.

1. はじめに

鉄鋼精錬プロセスにおいて発生する高炉スラグはおよそ 300 kg/t-steel¹⁾ 程度であり、セメント原料などに有効利用されている。製鋼スラグはおよそ 120 kg/t-steel¹⁾ 程度発生し、路盤材や土工用の埋め戻し材などに利用されている。製鋼スラグを路盤材に利用するなど用途を拡大するためには、未滓化石灰による膨張崩壊性を低減する必要がある。一方、製鋼スラグ中の Fe、CaO 源の循環利用を目的として製鉄・製鋼プロセスへのリサイクル等の効果的な処理、利用の研究開発²⁴⁾ が実施されてきた。しかし、製鉄・製鋼プロセスへリサイクルする際、製鋼スラグ中に含有されるりんが溶鉄に移行して、鉄鋼製品の品質を低下させるため、現状は十分実施されていない。

上記課題を解決する新たな製鋼スラグ処理手法として、製鋼スラグに含まれる有用成分である鉄を極限まで回収すると同時に、残スラグを安定的に利用できる技術を開発している。開発中のプロセスを導入設備と併せて図 1 に示す。このプロセスは (1) 鉄・スラグ機械分離、(2) スラグの高温還元、(3) 鉄分離後スラグの資源化、の 3 つに大別される。機械分離においては、製鋼スラグ中に含まれる金属鉄の分

離を行い、製鋼スラグの運搬重量および以降のプロセスでの処理量を低減し、省エネルギー化を図る。高温還元においては、製鋼スラグ中に含まれる酸化鉄を還元して金属鉄とスラグに分離する。ここで、同時にりん酸化物も還元されるため、りんの資源化も期待される。機械分離および高温還元で得られた金属鉄は、製鋼プロセスでの鉄源として利用する。

鉄源を回収した後の副産スラグは CaO 含有量が高く、利用条件によって接触した水がアルカリ性を呈することがある。副産スラグからのアルカリ溶出を抑制する技術として、新しい被覆処理により資源化を図る。

また、副産スラグのその他の資源化方法として、鑄造による大型石製造の開発を行っている。従来の人工石製造⁵⁾ は、発生スラグの破碎・粒度調整、含有する CaO 等の水和膨張防止のためのエージング⁶⁾、石状に成形するための高炉スラグ微粉末及び水等との混練、養生、破碎加工等の多くの工程が必要である。溶融した副産スラグを直接鑄造して大塊状にできれば、工程の削減による省エネルギー化が期待できる。

本報では開発中の新プロセスについて、各プロセスの概要について説明する。

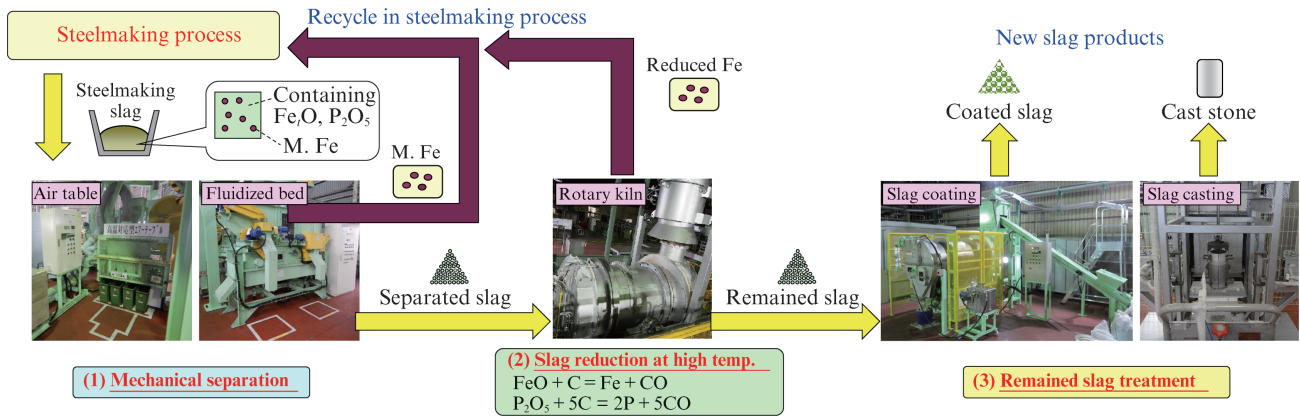


図1 プロセスイメージと導入設備写真

Fig. 1 Process image and photos of introduced equipments

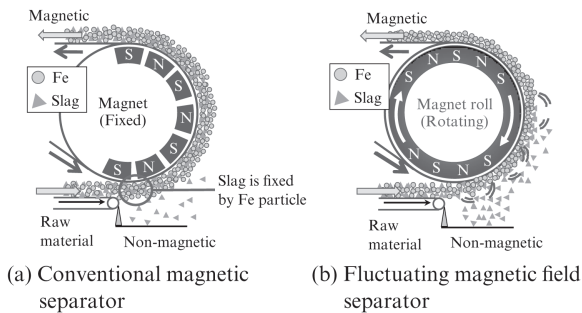


図2 従来型磁選法と多極変動磁場磁選法の概要

Fig. 2 Outline of conventional magnetic separator and fluctuating magnetic field separator

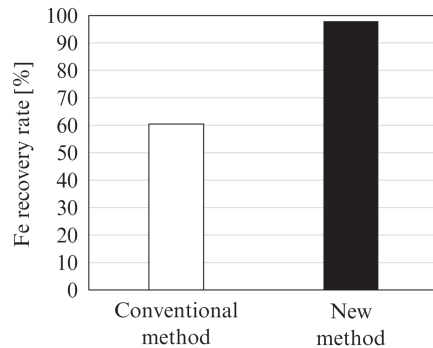


図3 Fe分離能力の比較

Fig. 3 Comparison of separation ability in experimental work

2. 製鋼スラグからの鉄・スラグ機械分離技術

2.1 機械分離技術の概要

製鋼スラグからの金属鉄の機械分離方法として、磁力選別法および密度分離法を検討した。磁力選別法については、高純度の金属鉄を回収する方法として多極変動磁場法⁷⁾を開発し分離能力を確認した。次に、スラグ還元時の熱エネルギーロスを低減するため、温間での機械分離技術として密度分離法を取り上げ、エアテーブル選別機および流動層型密度分離装置を用い、金属鉄とスラグの分離能力を確認した。

2.2 多極変動磁場法でのFe分離能力

図2に、従来のドラム型磁力選別装置と今回開発した多極変動磁場磁選法の概要図を示す。従来の磁力選別装置では、回転ドラム内に磁石が固定された状態で設置されている。一方、今回開発した多極変動磁場法では、回転ドラム内に設置した磁石をドラムの回転方向とは逆方向に回転できる構造とした。従来方式では磁石ロール表面でのスラグの巻き込みが顕著となり、磁着側のFe回収率が低下してしまう。一方、今回開発した多極変動磁場法では、回転ドラ

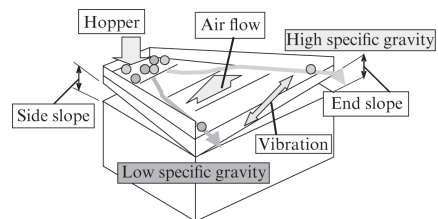


図4 エアテーブル密度分離法の概要

Fig. 4 Outline of air table separator

ム内で磁石を回転させることにより、磁石ロール表面の磁場が変動することで、ロール表面に巻き込まれたスラグを払い落とす効果が発現する。図3に従来方式と、多極変動磁場方式での分離性能比較結果を示す。多極変動磁場法を用いることで、磁着物中のFe回収率は98%と従来の61%に比べ大幅に向上した。

2.3 エアテーブル密度分離法のFe分離能力

図4にエアテーブルの概要図を示す。装置は、ホッパー、振動デッキ、気流発生用ブローア、制御器等により構成されている。ホッパーに投入されたサンプルは振動フィーダによって振動デッキ上に供給される。振動デッキはデッキ下部

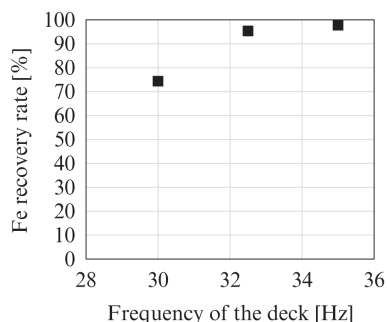


図5 エアテーブルでの分離能力

Fig. 5 Separation ability of air table separator

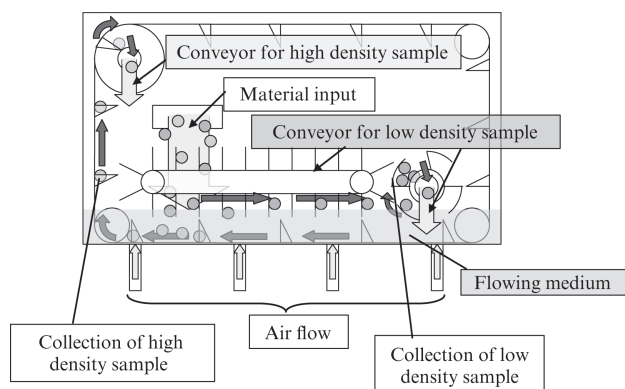


図6 流動層型密度分離装置の概要

Fig. 6 Outline of solid-gas fluidized bed separator

にある偏心器により機械的に往復直進振動が付与され、デッキ面上のサンプルには揺動運動が付与される。また、振動デッキの下面には気流噴射用のスリットが設置されており、デッキ下面から上方向に気流を発生させることが可能な構造となっている。サンプルは振動デッキ面から付与された揺動運動により重量物側に運搬される力を受ける。一方、同時にデッキ面から上方への気流によって浮遊し、傾斜したデッキ面を重力の影響で滑落させられる力を受ける。密度の小さいものは気流の影響が強く、デッキ面を滑落し、軽量物回収側から回収される。密度の大きいものは気流の影響をほとんど受けず、デッキ面の振動によって重量物回収側から回収される⁸⁻¹²⁾。図5に、粒子径範囲1 mm~10 mmのスラグサンプルについての分離試験結果を示す。デッキ部の振動周波数を変更することで、金属鉄の回収比率が上昇し、振動周波数32 Hz以上にて回収率90%以上が確保可能であることが明らかとなった。

2.4 流動層型密度分離法のFe分離能力

流動層密度分離装置¹³⁻¹⁷⁾の概要図を図6に示す。密度分離のための媒体として適切な密度に調整した流動層を用い、軽量物を浮上、重量物を沈降させてそれぞれを回収することで密度選別を行う。流動層の密度調整は2種類の密度の

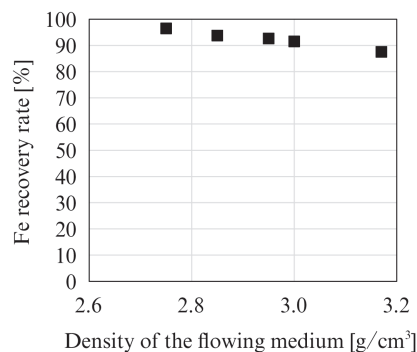


図7 流動層密度分離装置の分離能力

Fig. 7 Separation ability of solid-gas fluidized bed separator

異なる粉体を混合させ、その混合割合を変化させることで行った。図7に粒子径範囲10 mm~30 mm サンプルを用いた場合の流動層の密度と金属鉄回収比率の関係を示す。流動層密度の低下とともに、金属鉄回収比率が低下し、金属鉄回収率を90%以上確保するためには流動層密度を3.0 g/cm³以下に設定する必要があることが明らかとなった。

3. スラグ高温還元技術

3.1 スラグ高温還元技術の概要

既往の研究¹⁸⁻¹⁹⁾において、製鋼スラグを高温還元後に磁選することにより、粒状鉄、磁着スラグ、非磁着スラグに分けられ、還元温度が高いほどスラグ中Fe₂O₃の還元率が高く、粒状鉄として回収される割合が増加した。また、還元された鉄は半熔融状態のスラグ中に分散しており、機械攪拌下において凝集が促進され、粒状鉄の回収割合が増加した。本研究では工業規模での処理を想定し、高温処理と機械攪拌が可能な設備として、ロータリーキルンを用いたスラグ高温還元技術の開発を行った。

3.2 実験方法

図8に実験に用いた小型ロータリーキルンの模式図を示す。炉芯管の内径は1000 mmであり、0.5 rpmで炉芯管を回転させながら、バーナー火炎により所定の温度まで炉芯管内壁を一様に加熱した。所定の温度で1時間以上保持後、スラグ試料24 kgと炭材10 kgを装入した。バーナー火炎の燃料はLPGであり、酸素源として空気および純酸素を用いた。スラグ試料は製鋼プロセスで発生した予備処理スラグと転炉スラグをそれぞれ3 mm以下まであらかじめ粉砕し、所定のスラグ塩基度(% CaO/% SiO₂)となるように混合した。スラグ試料装入後45分間所定の温度で保持した後、バーナー火炎を消火し、炉内の試料を回収した。回収試料は粒状鉄とスラグに分離し、それぞれ化学分析に供した。

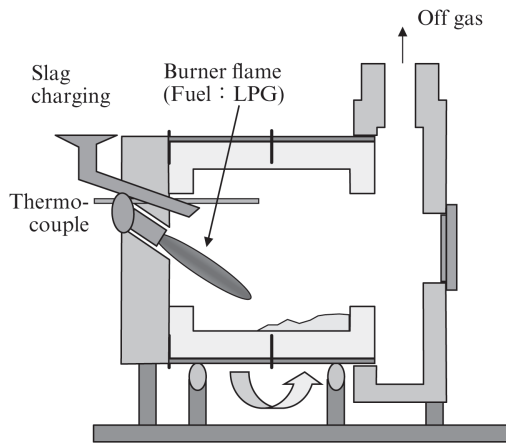


図8 還元用キルン模式図

Fig. 8 Schematic diagram of the rotary kiln

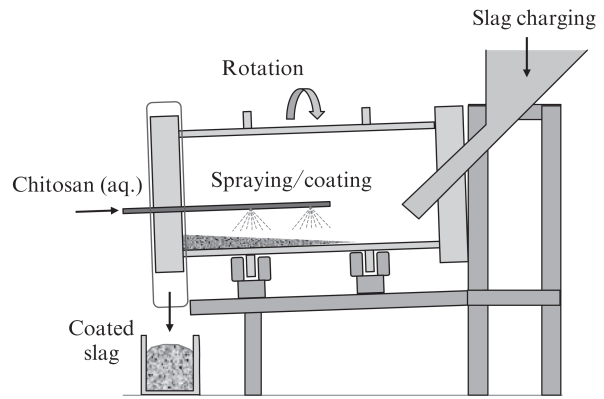


図10 キトサン被覆装置模式図

Fig. 10 Schematic diagram of the rotary kiln

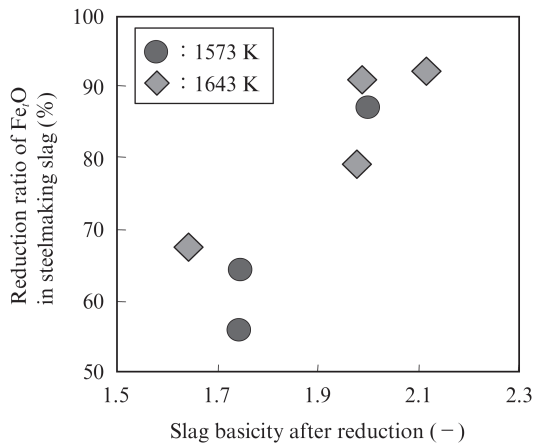


図9 製鋼スラグ中 Fe₂O₃ の還元率

Fig. 9 Reduction ratio of Fe₂O₃ in steelmaking slag

3.2 結果

実験後に回収したスラグ試料の Fe₂O₃ 還元率を図9に示す。グラフの縦軸は、装入サンプルに含まれる Fe₂O₃ の内、実験中に還元された割合を示す。塩基度が2.0以上のスラグを1370℃で還元することにより、スラグ中の Fe₂O₃ の92%が還元でき、ロータリーキルン方式により製鋼スラグから鉄源を回収可能であることが明らかになった。

Fe₂O₃ 還元率に及ぼす温度の影響は明確ではないが、塩基度が高いほど Fe₂O₃ 還元率は高位であった。

4. スラグからのアルカリ溶出抑制技術

4.1 アルカリ溶出抑制技術の概要

製鋼スラグは、使用環境によって接触した水がアルカリ性を呈する場合があります。利用に際して周辺への影響確認等の配慮が必要となる。技術的対策の1つとして、炭酸化によるアルカリ溶出抑制技術があるが、無機系被膜のため、

応力がかかると剥離や亀裂が起りやすいという欠点がある。そこで、新しい被膜形成技術として、甲殻類の外殻などに含まれるキチン・キトサン類を利用した有機-無機複合被膜を提案²⁰⁾し、そのアルカリ溶出抑制効果を検討した。

4.2 実験方法

水溶液化したキトサンは、製鋼スラグとの接触界面から被膜化することを確認しており、この特性を利用して被膜形成させた。キトサンを希酸に溶解させて、濃度を0.5 wt%~2.0 wt%に調整して被覆用溶液とし、製鋼スラグに噴霧、混合して表面被覆した。被膜形成後、有機-無機複合被膜とするため、炭酸ガス雰囲気中で6時間もしくは大気エージングによって養生した。得られた被覆スラグについて、タンククリーニング試験 (JIS K 0058-1 に準拠、液固比=10、回転数200 rpm) で pH を測定した。

また、屋外使用時の紫外線等による被膜の劣化について、屋外曝露実験を実施した。試験は土研式溶出試験を参考に断面積0.05 m² のワグネルポットにスラグを10 cm 高さで自然充填させ、降雨後に透過してくる透過水を3ヶ月にわたって採取、pH を測定した。

4.3 結果および考察

図11に3種の被覆処理したスラグおよび未処理スラグのタンククリーニング試験結果を示す。被覆処理をしていないスラグの pH が12程度になるのに対し、被覆処理材は方法で変動があるものの pH は9.6~10.8に低下しており、アルカリ溶出量は約1/100に抑制できることが確認された。

屋外曝露時の透過水の pH 変化を図12に示す。通常の製鋼スラグでは評価期間の3カ月すべてにわたって pH は12.5程度であったが、複合被膜化したものは pH 10~10.8となっており、特に劣化等はなく安定してアルカリ溶出が低位にできることが確認された。本被覆技術によって、製鋼スラグ等からのアルカリ溶出量を1/10以下にすることが可能である。

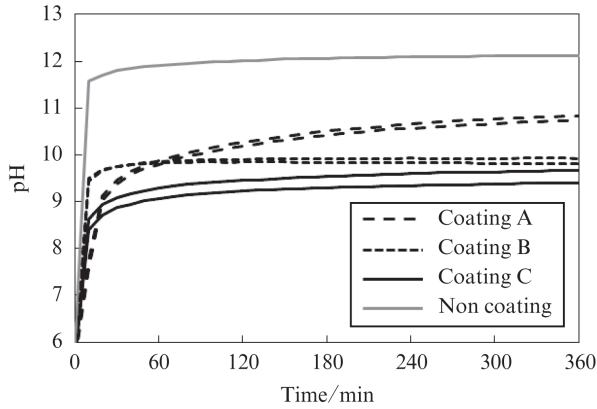


図 11 被覆前後の製鋼スラグのタンクリーチング時の pH
Fig. 11 pH measurement results of coated slag measured by tank leaching method

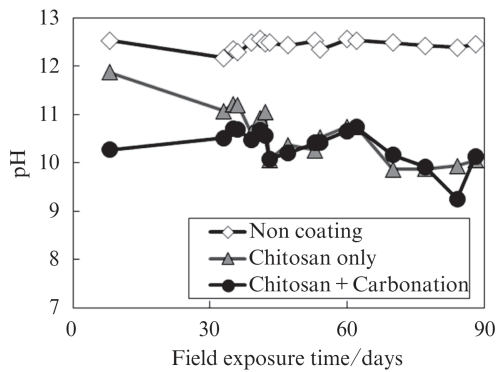


図 12 屋外曝露試験での透過水の pH の変化
Fig. 12 pH transition of permeated water of coating slag in outdoor exposure experiment

5. スラグ casting

5.1 スラグ casting 技術の概要

スラグの熱伝導度は約 $0.2 \text{ W/mK} \sim 2.0 \text{ W/mK}^{21)}$ と小さいため、冷却中に内部と表面で温度差が生じ、発生する熱応力により亀裂が生じる。そのため、鑄造石として利用するための強度が保てなくなる懸念がある。また、生産性の観点から出来る限り迅速に凝固させる必要があり、これらを両立可能な冷却条件の検討が必要である。

そこで、冷却パターンの異なるスラグの断面における亀裂の発生状況を調査し、強度と生産性を両立する冷却条件を検討した。

5.2 実験方法

実験装置はスラグを溶解する高周波溶解炉、スラグを鑄造する円筒型の鑄型、スラグ鑄造装置（鑄型を外す脱枠装置、スラグを徐冷する電気炉を併せ持つ装置）で構成される。スラグ鑄造装置の模式図を図 13 に示す。スラグ鑄造の実験は、以下の手順で実施した。高炉スラグを装入した黒

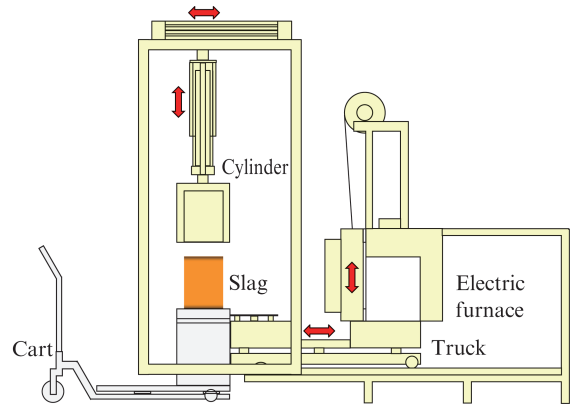
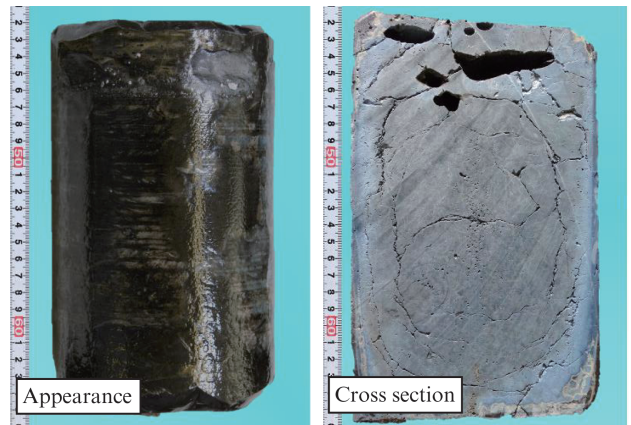
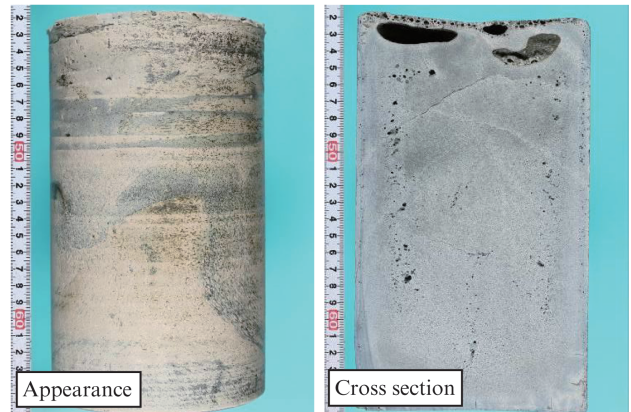


図 13 スラグ鑄造装置の模式図

Fig. 13 Schematic diagram of slag casting equipment



(a) Rapidly cooled slag



(b) Slowly cooled slag

写真 1 スラグ鑄造体の外観および断面

Photo 1 Appearances and cross section of casting slag

鉛坩堝を、高周波誘導加熱により加熱し、高炉スラグを 1500°C で溶融した。溶融した高炉スラグを鑄型に流し込み、室温まで冷却させた急冷スラグ鑄造体と、5分間鑄型内で冷却させた後に脱型枠し、電気炉内に装入して徐冷したスラグ鑄造体を作製した。得られたスラグ鑄造体を切断して、垂直断面の亀裂の生成状態を観察した。

5.3 実験結果

急冷または徐冷した高炉スラグ鑄造体の外観及び断面を写真1に示す。急冷スラグ鑄造体は、上面及び底面の外縁部は多くの亀裂により脱離したが、円柱形状は保持した。表面約1mmはガラス質になっており、内部は結晶質になっていた。徐冷スラグ鑄造体は、スラグ上部に体積収縮による引け巣がみられたが、結晶質で非常に緻密かつ硬かった。側面側最表面は一旦ガラス質になった後に、電気炉内で復熱して900℃以上になったことにより、結晶質となったと考えられる²²⁾。このように徐冷条件においてはスラグ内部の温度分布が一定の状態での冷却された結果、熱応力の発生が抑制され、亀裂が減少した。

6. おわりに

新たな製鋼スラグ処理手法として、機械分離、高温還元、残スラグの資源化に関する開発を行った。

(1) 製鋼スラグからの鉄・スラグ機械分離

製鋼スラグからの金属鉄の機械分離方法として、磁力選別方法および密度分離方法について調査を行い、以下の知見を得た。

- ・今回開発した多極変動磁場法により、磁着物中の鉄回収率は従来の61%から98%に増加
- ・粒子径1mm~10mmのスラグに対し、エアテーブルにより90%以上の金属鉄を回収
- ・見かけ密度を3.0g/cm³以下とした流動層を用い、粒子径10mm~30mmのスラグから90%以上の金属鉄を回収

(2) スラグ高温還元

ロータリーキルンを用いた製鋼スラグ中(Fe₂O₃)の炭素還元について調査を行い、塩基度が2.0以上のスラグを1370℃で還元することにより、スラグ中のFe₂O₃の92%が還元でき、鉄の回収が可能であることが明らかとなった。

(3) スラグからのアルカリ溶出抑制

キトサンを用いた製鋼スラグの有機-無機複合被膜化によるアルカリ溶出抑制について調査を行い、以下の知見を得た。

- ・被覆処理を行うことで、リーチング試験後の溶液pHは12程度から9.6~10.8へと約1/100に抑制
- ・屋外使用時の紫外線等による被膜劣化を想定した屋外暴露試験において、被膜効果の劣化は見られなかった

(4) スラグ鑄造

1500℃で溶融した高炉スラグを鑄型内に流し込み、徐冷することでスラグ内の温度分布を一定とすることにより、亀裂を抑制可能であり、緻密で硬い材料とすることが可能であった。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業「製鋼スラグからの鉄源回収技術の開発」の結果、得られたものである。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ統計, 鉄鋼スラグ協会 Homepage. <http://www.slg.jp/statistics/index.html> (参照 2016-03-18).
- 2) Yahata, H.; Kurose, K.; Okuda, H.; Oshima, K.; Aoyagi, A. CAMP-ISIJ. 1995, vol. 8, p. 1101.
- 3) Kimura, M.; Nakajima, S.; Mimura, T.; Hoshikawa, I.; Ono, R.; Semura, K. Kobe Steel Engineering Report. 2001, vol. 51, p. 50-53.
- 4) 日本鉄鋼協会. 製鋼スラグ極小化にむけての開発動向と課題. 製鋼スラグ極小化研究会最終報告書. 1999, p. 127-129.
- 5) Matsunaga, H.; Kogiku, H.; Takagi, M.; Tanishiki, K. Concrete Journal. 2003, vol. 41, p. 47-54.
- 6) Akbamejad, S.; Houden, L. J. M.; Molenaar, A. A. A. Road Materials and Pavement Design. 2014, vol. 15, p. 488-506.
- 7) Ishida, K. "Efficient approach to fine particle separation using mechanical stirring by a fluctuating magnetic field" Ph.D. Thesis of Aachen University. 2014.
- 8) Shimizu, H.; Miyazawa, T.; Yamazaki, S. NKK Giho. 2002, vol. 176, p. 40-44.
- 9) Fujisawa, Y.; Yamazaki, S.; Kuriyama, I.; Akiu, K.; Tatefuku, T.; Miyazawa, T. NKK Giho. 2000, vol. 171, p. 53-59.
- 10) Tatefuku, T.; Yamazaki, S.; Fujisawa, Y.; Moro, T.; Oi, T. Japan Society of Mechanical Engineers Environmental Engineering Symposium. 1999, vol. 9, p. 210.
- 11) Fujisawa, Y.; Yamazaki, S.; Akiu, K.; Moro, T.; Oi, H.; Song, Y. J. NEDO, 98K13-002-1 (1998).
- 12) Sampaio, C. H.; Aliaga, W.; Pacheco, E. T.; Petter, E.; Wotruba, H. Fuel Processing Technology. 2008, vol. 89, p. 198-202.
- 13) Tanaka, Z.; Takahashi, T. Trilateral Symposium on Particuology. 1988, p. 274-279.
- 14) Tanaka, Z.; Morikawa, M. China-Japan Symposium on Particuology. 1996, p. 463-468.
- 15) 大西正浩, 吉田幹生, 後藤邦彰, 押谷 潤, Franks, G. 化学工学会年会研究発表講演要旨集 (CD-ROM). 2010, vol. 75, p. 245.
- 16) Oshitani, J.; Isei, Y.; Yoshida, M.; Gotoh, K.; Franks, G. Advanced Powder Technology. 2012, vol. 23, p. 120-123.
- 17) 押谷 潤, 岡本良太, 吉田幹生, 中務真吾, 久保泰雄, Franks, G. 粉体に関する討論会講演論文集. 2012, vol. 50, p. 159-163.
- 18) Matsui, A.; Nakase, K.; Kikuchi, N.; Kishimoto, Y.; Takahashi, K.; Ishida, K. Tetsu-to-Hagané. 2011, vol. 97, p. 416-422.
- 19) Nakase, K.; Matsui, A.; Kikuchi, N.; Miki, Y.; Kishimoto, Y.; Goto, I.; Nagasaka, T. Journal of Manufacturing Science and Production. 2013, vol. 13, p. 39-45.
- 20) Takahashi, K.; Watanabe, K. CAMP-ISIJ. 2016, vol. 29, p. 672.
- 21) Kang, Y.; Morita, K. ISIJ International. 2006, vol. 46, p. 420-426.
- 22) Kashiwaya, Y.; Nakauchi, T.; Pham, K. S.; Akiyama, S.; Ishii, K. ISIJ International. 2007, vol. 47, p. 44-52.



中瀬 憲治



星野 建



佐々木成人