

耐火物リサイクル技術の開発

Recent Improvement of Recycling Technology for Refractories

花 桐 誠 司* Seiji HANAGIRI	松 井 泰 次 郎 Tajiro MATSUI	新 保 章 弘 Akihiro SHIMPO	麻 生 誠 二 Seiji ASO
犬 塚 孝 之 Takayuki INUZUKA	松 田 強 志 Tsuyoshi MATSUDA	榊 澄 生 Sumio SAKAKI	中 川 仁 Hitoshi NAKAGAWA

抄 録

ここ数年，耐火物を取り巻く環境問題は重要な課題になってきている。とりわけ，耐火物施工や使用中の環境問題，省エネルギー，資源枯渇などが世界的な課題となっている。鉄鋼業では，製鉄・製鋼工程で多くの種類の耐火物が使用されている。稼働設備の耐火物の損傷が進行し，操業の安定性が確保できなくなると，稼働設備に使用されている耐火物は解体後，廃棄される。したがって，使用後の耐火物のゼロエミッション化を達成することが重要な課題であり，省エネルギーや省資源を確保し，廃棄場所の削減，耐火物使用量の削減に貢献するために，新日本製鐵ではリサイクル化に取り組んできた。

Abstract

The environmental problems caused by refractories have become an increasingly important issue in the recent years. The main problems are the work environment during installation and use of refractories, energy and natural resource conservation, and the global environment. Many kinds of refractories are used in the iron and steelmaking processes in the steel industry. The refractory waste generated when they are damaged and the production of steel becomes unstable when the refractories are replaced with new refractories. Therefore, we have made it our mission to achieve zero waste from spent refractories. The objectives of this research are to save energy and resources, maintain a site for spent refractories, and reduce the amount and cost of refractories.

1. 緒 言

製鉄所では多くの種類の耐火物が，製鉄工程，製鋼工程における溶解処理，精錬処理そして搬送処理の各窯炉に使用されている。稼働設備の耐火物の損傷が進行し，操業の安定性が確保できなくなると，稼働設備に使用されている耐火物は解体後，廃棄されるが，近年この使用済み耐火物の発生量の低減が求められるようになってきた。

廃棄耐火物の発生量の低減を図るためには，稼働設備の長寿命化による原単位の削減は必要であるが，一方では廃棄耐火物の有効活用を実施することが一層重要となってきており，新日本製鐵はここ数年，各製鉄所で耐火物リサイクルの取り組みを進めてきた。最近の耐火物リサイクル技術とその取り組みについて報告する。

2. 耐火物リサイクルにおける課題

使用後の耐火物の取り扱いについて，新日本製鐵(株)

大分製鐵所の2001年の例では，耐火物使用量トータル4100t/M(M:monthly)のうち24%(1003t/M)が廃棄耐火物として発生し，そのほとんどの約750t/Mの使用済み耐火物が路盤材(Roadbed materials)や埋め立て材(Land fill)として廃棄されていた(図1)。

近年，新日本製鐵では国際連合大学が提唱しているゼロエミッション構想を強力に推進している。ゼロエミッシ

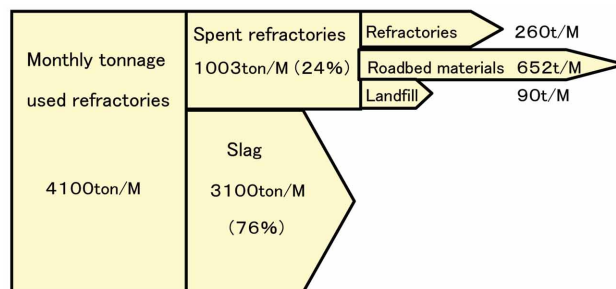


図1 製鉄所における使用後耐火物のフロー
Simplified flowsheet for used refractories in the steel works (2001 Oita Works)

ンとは、産業界における生産活動の結果排出される廃棄物をゼロにして、循環型産業システムを目指すことである。つまり、製鉄所から毎日排出される廃棄耐火物を単に製鉄所の外の路盤材や埋め立てに使用するのはなく、もう一度廃棄耐火物を資源として、製鉄所内で有効に利用するリサイクル計画を立てた。しかし、廃棄耐火物のリサイクルについては、不純物(付着スラグ、地金等)の混入により、再使用した施工体の耐溶損性が悪化することが懸念される。廃棄耐火物のリサイクル化の成否は、廃棄耐火物の健全部と劣化部、不純物の分離と分別回収にかかっている。

3. 耐火物リサイクルの考え方

ゼロエミッションを目指すためには、表1に示す3R (Reduce, Reuse, Recycle) の考え方がある。Reduceは、操業条件を耐火物に対して緩和することや、耐火物の高耐用化により、耐火物の使用量を減らす活動である。Reuseは、副原料やスラグ改質材等のように操業に活用することである。最後にRecycleは、廃棄耐火物を再び耐火物として使用することである。特に、新日本製鐵は使用済み耐火物を不定形耐火物への活用や補修材としての活用に注目している。

4. 耐火物リサイクルに必要な技術

新日本製鐵の各製鉄所が導入した代表的な耐火物リサイクルプロセスの概要を図2^{1,2)}に示す。以下に各工程の必要技術について説明する。

表1 使用後耐火物の発生量を削減させるための基本的な考え方

Concept of 3R-reducing and recycling spent refractories-	
Reduce	<ul style="list-style-type: none"> Relaxation of operating condition Continuous operation, operation at lower temperature Lifetime extension of refractories High purity materials, optimum installation Lifetime extension by repairing Veneering repair, shotcrete, gunning
Reuse	Slag conditioners, raw materials used for refining, refractory sand, roadbed materials, etc.
Recycle	Reuse of SN plates, ladle shroud, spent brick, recycled products, landscape brick, unshaped refractories

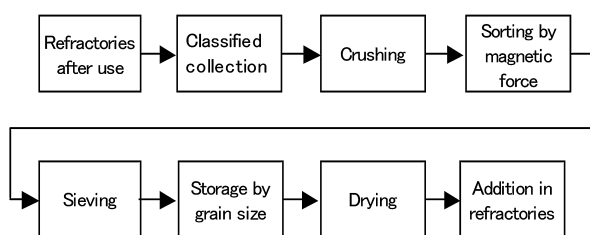


図2 使用後耐火物のリサイクルプロセス
Recycling process image of refractories

4.1 事前処理技術

4.1.1 分別解体, 回収

一つの窯炉に使う耐火物は、部位により材質を変え、数種類使用している。使用後の耐火物を解体した状態では、この数種類の使用済み耐火物が混ざった状態となっているため、この状態のままリサイクル材として使う場合、その耐火物の品質管理上、好ましくない。そこで、解体時に例えばMgO系、Al₂O₃系、カーボン含有系、カーボン非含有系等に分別回収を実行している。分別解体でもまだ異種材が混入したり、大きな鉄片やスラグが存在する。この場合、図3のように使用済み耐火物を重機で解体し、手選別や、磁力選別を行ない、異種材、鉄片、スラグを分ける作業が必要である。この作業で、使用済み耐火物を200mm～400mm程度に粗破碎し、その後の破碎・粉碎工程で処理しやすい耐火物の大きさにする。

4.2 リサイクル原料の再生技術

4.2.1 破碎・粉碎処理効率化

分別解体と回収を終えた使用済み耐火物から微細な不純物を除いたり、粒径を整えるために、破碎と粉碎作業を実施している。耐火物の大きさと材質に合わせて、図4に示すように、衝撃エネルギー、圧縮エネルギーあるいはせん断エネルギーを利用して粒径を小さくしていく。図5は実際に大分製鐵所に導入した廃棄耐火物の破碎・粉碎処理設



図3 使用後耐火物の回収選別の状況
Classified collection of spent refractories

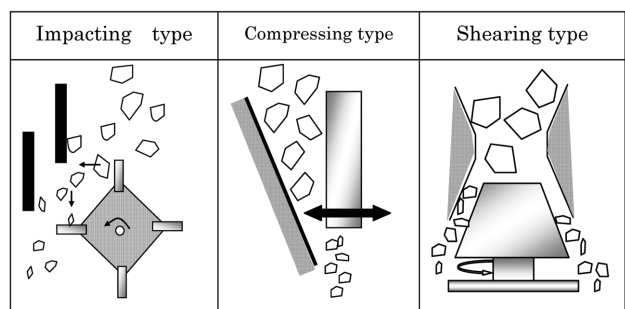


図4 各種の破碎・粉碎処理
Modes of crushing and milling



図5 破碎・粉砕処理装置外観写真
Photograph of crushing and milling equipment



図6 破碎・粉砕後のリサイクル原料の仮置き場所
Temporary place after crushing and milling



図7 破碎・粉砕処理後のコンテナバック袋詰め処理状態
State that was cut down in a container bag after crushing and milling

備である。前述の200mm～400mm程度に粗破碎した耐火物をこの設備で処理すると、20mm以下の粒度に粉砕し、粒度別に回収することができる。

図6は破碎・粉砕処理後の使用後耐火物原料の仮置き状況である。図7は不定形耐火物に現場でも混合、添加しやすいように、コンテナバックに袋詰めして保管している状況である。不定形耐火物をミキサーにて、水添加の混練時に混合、添加してリサイクル活用する場合は、使用後耐火物の再生品は水分を含んでいてもさほどかまわない。しかし、乾粉状態の不定形耐火物に事前に混合、混和してリサイクル化する場合は、リサイクル原料が水分を含有しないように、袋詰めして保管する必要がある。

4.2.2 鉄分・スラグ除去選別

磁力により鉄分を選別する方式は数多くある。新日本製鐵は、セメント、ガラスそしてコークス原料中の鉄片除去に実績のある図8に示すような磁石吊下式の鉄片分離方式を採用した。図8(a)は比較的鉄片量の少ない場合、(b)は鉄片量が多い場合もしくは24hといった長時間連続操業に適している。さらに、図9に耐火物中のFe量と磁力の関係を示す。粒径5～10mmの溶鋼鍋耐火物中に所定量の粒径5～10mmの鉄片を入れ、磁力選別すると12000G以上でT-Fe量が2%以下まで低減できることがわかった。各製鐵所の操業条件、耐火物材種を考慮して、磁力選別方式図5(a),(b)および使用する磁力を選定している。

スラグ除去については、図10に示す構造の色彩選別装置

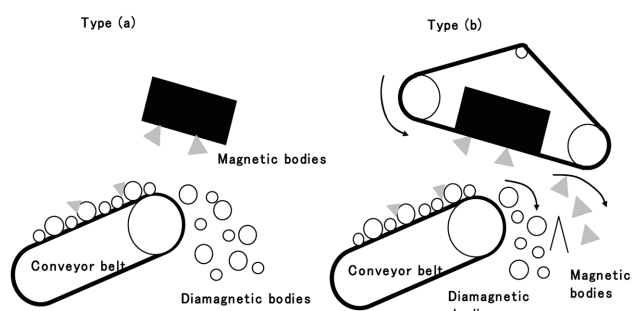


図8 磁力選別処理の概略図
Schematic image of sorting by magnetic force sieving

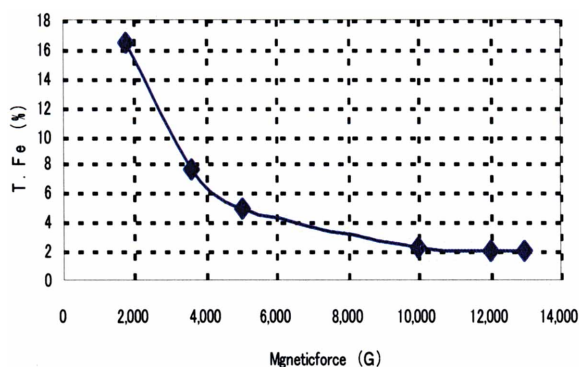


図9 使用後耐火物中の鉄分含有量と選別磁力強度の関係
Influence of magnetic force on the total Fe content in spent refractories

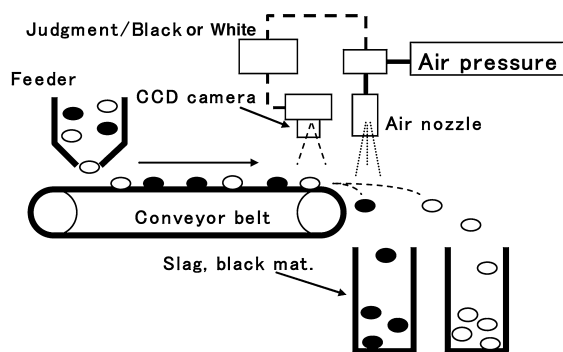


図10 色彩選別の概略図
Schematic view of a color-sorting device

置を導入した³⁾。この装置は白と黒のコントラストの強い物を空気圧力によって選別する。穀物や豆類等の食品中に含まれる小石等の不純物を取り除く装置として実績がある。特に、白色の Al_2O_3 系使用済み耐火物中に含まれる黒色の鉄片やスラグを除去するのに有効である。

4.2.3 粒度管理

粉碎、鉄分除去を経た粉をリサイクル原料として再使用する場合は、粉を粒度(粒径)別に分けて(分級)管理しておいた方が効率的である。この分級には、一般的な金属メッシュの篩を使用する。メッシュサイズは目的に応じて準備し、大きいメッシュを上段にして順番に小さいサイズを下段にセットする。粉碎する使用済み耐火物は、連続的にこの篩へ投入するため、常にふるいに振動を加えることで、大量の分級処理を可能にしている。この振動は水平振動と垂直振動を合成させ、運動モードを自由に変える構造のものを採用した。分級する物質、形状にマッチした運動を選ぶことで分級の効率を上げている。

4.2.4 粉塵対策

リサイクル原料を製造する工程では、破碎、粉碎そして分級工程において粉塵が発生する。この粉塵は環境面から見て問題である。そこで、これらの各工程において、発生した粉塵が拡散しないように各装置を密閉し、集塵機にて回収している。さらに、使用済み耐火物の種類に応じて集塵をしている。これらの集塵粉は、主として景観煉瓦の原料として添加されている⁴⁾。図11に示すように、公園の景観に役立てたり、庭園の花壇等に使われている。

4.3 リサイクル材含有の耐火物製造

4.3.1 乾燥

リサイクル材を耐火物施工現場の混練(ミキシング)で添加する場合は、リサイクル材の乾燥は必要ない。しかし、ショット補修材のように、事前に原料を混ぜた状態で

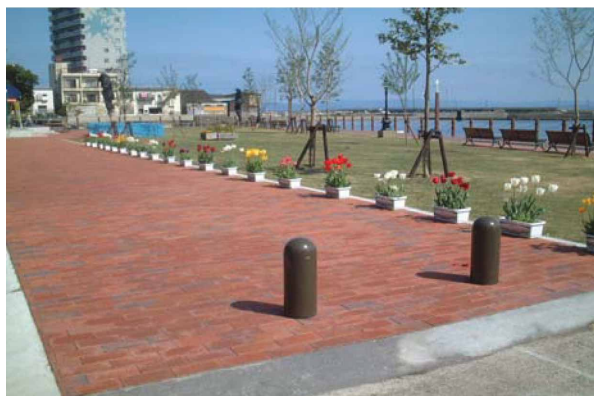


図11 大分市の港湾公園に舗装された使用済み耐火物を使った景観れんがの適用例
Use of landscape bricks at bayside park in Oita city



図12 ロータリーキルンの外観写真
Appearance photograph of the rotary kiln

施工現場のショット機のタンクに充填する材料がある。この場合、リサイクル材に水分が含まれていると施工までに時間があるため、例えばセメント原料と反応硬化する危険がある。このようにリサイクル材を添加して長時間保持されるような条件の耐火物に対しては、リサイクル材を事前に乾燥させておく必要がある。図12に使用済み耐火物の乾燥に用いるロータリーキルンの外観写真を示す。

4.3.2 成分管理技術

(a) リサイクル材添加の考え方

実際の現場で使われている不定形耐火物材料の粒度分布を図13の(A)に模式的に示す。この(A)の粒度分布に対して、大粒径の領域(B)にリサイクル材を添加する。リサイクル材添加割合は、トータルの粒度分布(A)+(B)に対する割合で示す。図9では、流し込み材(castable)へ添加するリサイクル材を例としている。流し込み材へのリサイクル材の粒径は5~20mm程度あるいは1~5mmである。他に湿式補修材(Wet gunning materials)の場合は1~5mm程度、乾式補修材(Dry gunning materials)への添加は1mm以下の微粒添加を実施している。

次に、リサイクル添加割合が流し込み材の材質に及ぼす影響を図14に示す。リサイクル材の添加割合の増加に伴

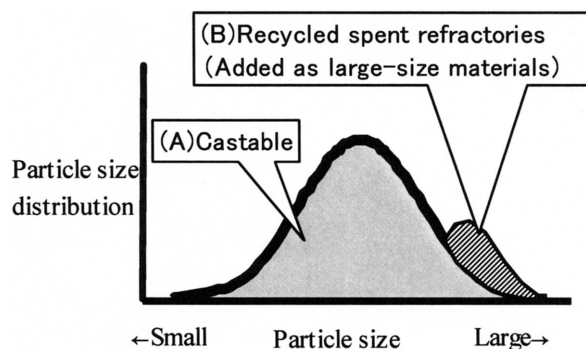


図13 リサイクル原料添加方法の概念図
Concept of the addition of recycled materials

い、同じ流し込み材のフロー値を保つために水分添加量が増加、気孔率も増加を示し、その結果耐用性は低下する傾向を示す。この傾向を考慮して、実際にリサイクル添加割合や、使用される部位を検討する必要がある。

(b) リサイクル材の適用の考え方 (One-Rank Down 方式)

リサイクル材は磁力選別等により、鉄分やスラグ成分が除去されるが、技術的に完全に取り除くことはできない。図14で示した様に、流し込み材にリサイクル材を20%添加すると、若干耐用性が低下する。これは、リサイクル材に含まれている不純物が影響すると考えられる。そこで、

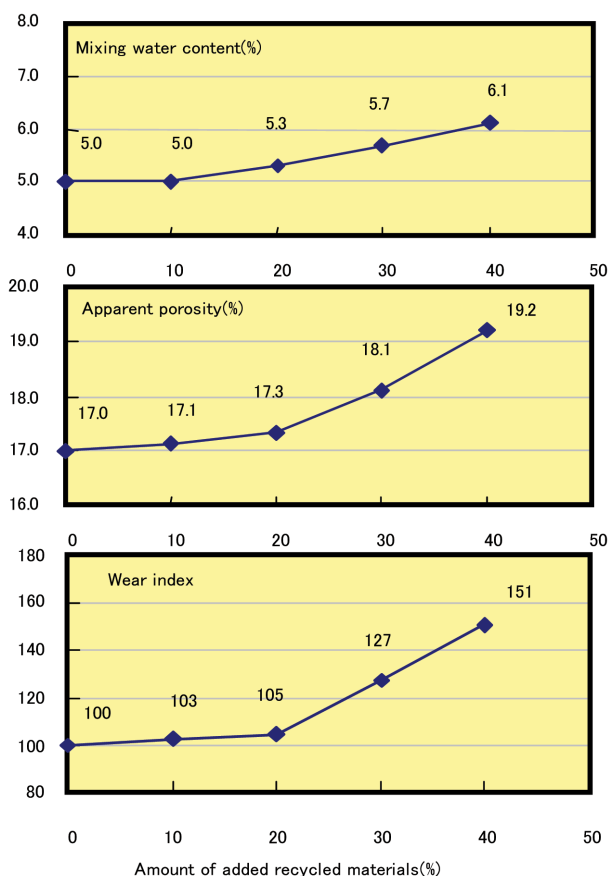


図14 リサイクル原料添加率と不定形耐火物物性の関係
Influence of amount of added recycled materials on the properties of castable

リサイクル回数が増加することで、リサイクル材の不純物が耐火物特性及ぼす影響を調べる目的で、リサイクル材の濃縮を計算した(表2)。

リサイクル回数の増加に伴い、著しくリサイクル材が濃縮すると推測したが、施工体の80%は常に新しいオリジナル原料を使用するため、大きくリサイクル材の濃縮は進まないといえる。例えば、リサイクル処理して耐火物への添加を20回実施した場合、添加するリサイクル材料は、1回から19回数を実炉に使用された材料から構成されている。その中で、過半数は1回数実炉に使用された材料が占め、且つ4回数使用した材料までで全体の98%を占めている。5回数以上使用した品質が劣る材料は極めて少ないことがわかった。

しかしながら、リサイクル材の添加により、耐火物の耐用性の低下は否めない。これは、リサイクル材に含有する少量のスラグ成分のSiO₂やCaOが、オリジナル原料の高純度Al₂O₃、MgOやSiCと反応し、低融点化合物を生成し易いためと考えられる。実際に適用される製鉄所の窯炉の

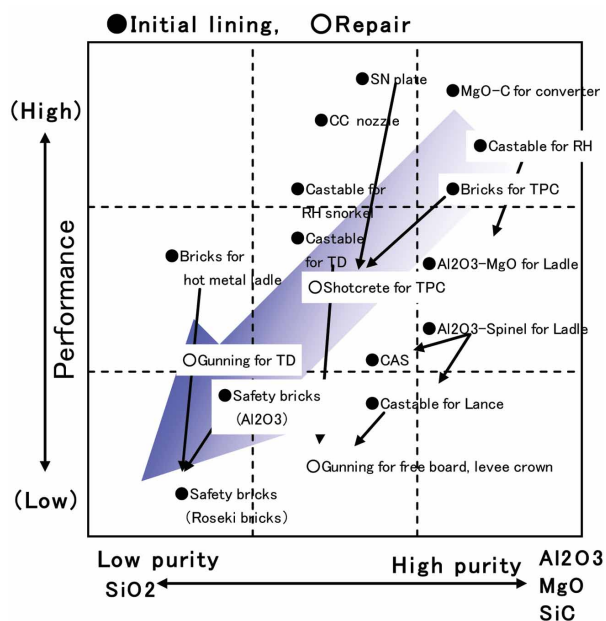


図15 使用後耐火物の適用可能マップ
Possible applications for spent refractories

表2 繰り返しリサイクルによる不純物の濃縮度合
Concentration of spent refractories by repeating recycle (castable added 20% recycled spent refractories)

Recycling number	1st	2nd	3rd	4th	5th	10th	20th
virgin material (%)	100	80	80	80	80	80	80
Number of used refractories		20	16	16	16	16	16
additional ratio (%)			4	3.2	3.2	3.2	3.2
				0.8	0.6	0.64	0.64
					0.2	0.128	0.128
						0.0258	0.0256
						0.0051	0.00512
						0.001	0.001024
						0.0002	0.0002048
						5.E-05	4.098E-05
							8.192E-06

耐火物は、適用部位に応じて高級原料で構成されるものから低級原料の構成耐火物まで存在する。そこで、リサイクル添加耐火物は、図15に示すように高級で使用した後は、中級耐火物のリサイクル材として、さらにその後は低級耐火物への使用といった One-Rank Down 方式を考案し推進している。

5. 耐火物リサイクル化の実施状況

以上に述べたリサイクル技術をベースに、新日本製鐵では室蘭製鐵所、君津製鐵所、名古屋製鐵所、八幡製鐵所、そして大分製鐵所で実際に使用済み耐火物のリサイクル化を実践している。図16にリサイクル活動を始めたばかりの2001年およびリサイクル技術の改善を済ませた2005年の全社トータルのリサイクル比率の変化を示す。リサイクル技術改善を実践することで、良質なリサイクル原料が製造でき、その結果リサイクル比率が増加した。さらにゼロエミッション化の一つである路盤材を削減でき、且つ環境問題となる埋め立て材は0%となった。

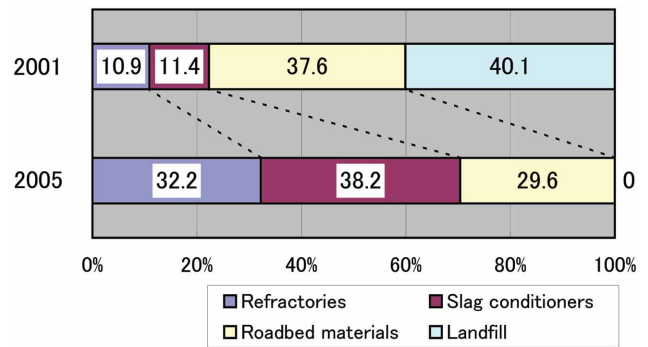


図16 2001年と2005年の使用後耐火物のリサイクル状況の比較

Comparison of recycled refractories in 2001 and 2005

参照文献

- 1) 花桐誠司ら:耐火物 .55(10) 476-477(2003)
- 2) 花桐誠司ら:CAMP-ISIJ .958(2005)
- 3) 特開2001-283826号
- 4) 特開2004-323264号



花桐誠司 Seiji HANAGIRI
環境・プロセス研究開発センター 無機材料
研究開発部 主幹研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-2113



松井泰次郎 Taijiro MATSUI
環境・プロセス研究開発センター 無機材料
研究開発部 部長



新保章弘 Akihiro SHIMPO
大分製鐵所 製鋼工場 炉材課 マネジャー



麻生誠二 Seiji ASO
大分製鐵所 製鋼工場 炉材課 マネジャー



犬塚孝之 Takayuki INUZUKA
君津製鐵所 製鋼部 炉材技術グループ
グループリーダー



松田強志 Tsuyoshi MATSUDA
名古屋製鐵所 製鋼工場 マネジャー



榊 澄生 Sumio SAKAKI
八幡製鐵所 設備部 炉材技術グループ
炉材整備課長



中川 仁 Hitoshi NAKAGAWA
室蘭製鐵所 製鋼工場 グループリーダー
(現 本社 技術総括部 マネジャー)