

製鋼スラグ迅速炭酸化連続処理プロセスの開発

Scaled-up Test of Continuous Rapid Carbonation Process for Steelmaking Slag

堤 直人*
Naoto TSUTSUMI務川 進
Susumu MUKAWA田崎 智晶
Tomoaki TASAKI亀山 鋭司
Eiji KAMEYAMA天田 克己
Katsumi AMADA工藤 耕太
Kohta KUDO今戸 肇
Hajime IMADO三木 理
Osamu MIKI

抄 録

製鋼スラグの資源化拡大，特に新規海域利用のために研究室レベルで基本技術を構築してきた迅速炭酸化技術に関して，実用化に向けたスケールアップ時の炭酸化挙動把握及び実海域試験への炭酸化スラグ供給を目的としたロータリーキルン式試験プラントを名古屋製鉄所に設置した。2004年秋の設備立ち上げ後，安定処理への問題点抽出と対策を講じて連続処理条件を確立した。この結果，2005年から約1800トンの製鋼スラグを炭酸化処理し，覆砂・浅場造成（国家プロジェクト）や藻場造成などの各種実海域試験にサンプル材を供給でき，それまでは白濁で問題ありと言われてきた製鋼スラグ海域利用について新たな使途を開くことができた。

Abstract

Pilot-scale continuous carbonation plant was installed in 2004 at Nagoya Works, based on the fundamental research results about the carbonation of steelmaking slag to solve the high pH water problem caused by alkaline contents from slag. After taking the several tuning or countermeasures to meet the continuous slag treatment, we could find out the most suitable treatment conditions and total amount of about 1800 tons of carbonated steelmaking slag were treated to apply the National Project of METI for the Marine usage.

1. 緒 言

新日鉄住金(株)では，製鋼スラグの利用拡大，とりわけ海洋新規用途への展開に向け，海水白濁の原因たるスラグからのアルカリ溶出の抑制シーズとして，2002年から炭酸化による改質プロセスの開発に着手し，炭酸化反応の基本メカニズム究明や研究室レベルでのスケールアップに伴う炭酸化速度に及ぼす影響因子の検討¹⁾を進め，従来，報告されてきた炭酸化ブロックの製造²⁾よりも遥かに短時間に，かつ室温下で炭酸化を進行させる条件を定量化してきた³⁾。

一方，2003年秋頃から，経済産業省の国家プロジェクトとして“製鋼スラグ海洋利用に関する技術開発”を展開する議論において，この迅速炭酸化技術が製鋼スラグ海域使用時の白濁という最大の問題を解決し，プロジェクトを推進する新シーズになりうると判断され，まとまった量の炭酸化スラグの供給が可能な新日鉄住金独自の試験設備を導入することとなった。

本報では，名古屋製鉄所で2004年10月から据え付け試

運転や安定な連続運転に向け種々の追加対策を行ってきた試験プラントの概要と2005年夏からの本格的な炭酸化スラグの試験製造結果，ならびに炭酸化スラグの実海域での様々な適用試験結果，などについて報告する。

2. ロータリーキルン式試験プラントの概要

国家プロジェクトにおける実海域実験に炭酸化した製鋼スラグをサンプル供給するための試験プラントという全社的位置付けから，その設置箇所（製鉄所）について検討した結果，先行的にコンクリートミキサー車による数トン規模のバッチ式炭酸化実験（以下ミキサー車方式と略す）を進めていた名古屋製鉄所を選定し具体的な導入に移った。

それまでの先行的な実験結果を有効に活用し，将来の更なる大量処理に向けた生産性（処理能力）や処理コストも確認するという目的から，連続式プロセスの容器として横型ロータリーキルン（以下キルン方式と略す）を選定し，写真1に示すような内径1m，長さ12mの海砂乾燥用のキルンを2004年3月に製鉄所に搬入し，10月に据え付けを

完成した。この試験設備の全容を図1、設備仕様を表1に、また各部の装置外観を写真2～3に示す。

3. 試運転時の炭酸化挙動から見た問題点抽出と対策

負荷なし空運転での設備チェックや電気系チューニングを経て、11月に製鋼スラグを装入した炭酸化処理の試運転を開始した。この基本的な処理条件を表2に、各種の測定データを表3に示す。

試運転時の製鋼スラグの装入により、本来、海砂乾燥用に設計された設備に対して製鋼スラグが重いことに起因す

る、キルン本体の支持ローラー軸やキルン下流側のせり防止用ローラーベアリングの破損など、操業負荷の高い部分のトラブルが顕在化したため、対策を講じつつ、かつスラグを連続投入しないバッチ式で実験を行なった結果、図2に示す通り研究室実験結果と同等りの2時間程度でf-CaOが1%レベルに低下することを確認できた。この結果、12月半ばに、将来の国家プロジェクトにおける製鋼スラグ海域使用時の事前安全性を評価する水産庁の水産総合研究所に向けて、写真4に示す炭酸化スラグ1トンを出荷するに至った。

但し、この試運転時の設備的問題に併せて、処理後スラグ中のf-CaO値が安定には1%を切れない、という品質上での重要な問題も判明したため、原因推定と対策の議論を

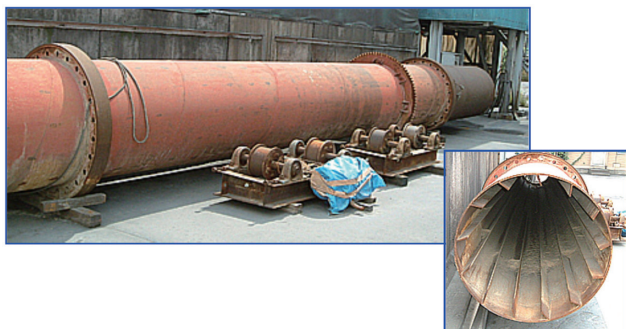


写真1 名古屋製鉄所に搬入されたキルンの外観
Rotary kiln furnace applied to Nagoya Works

表1 キルン方式炭酸化設備 仕様一覧
Specifications of carbonation pilot plant

Component	Type classified	Specification	
Inlet conveyor	Climber type	1.0	t/h
Rotary mixer	1 m φ × 12 mL	9 - 36	rpm
Reduction gears	Bayern type	84 - 336	rpm
Outlet conveyor	Climber type	1.0	t/h
Ventilator	Turbo blower #18	7.5	m ³ /min
Total gas regulator	Flow type meter	420.0	m ³ /h
CO ₂ flow regulator	Flow type meter	24.8	m ³ /h

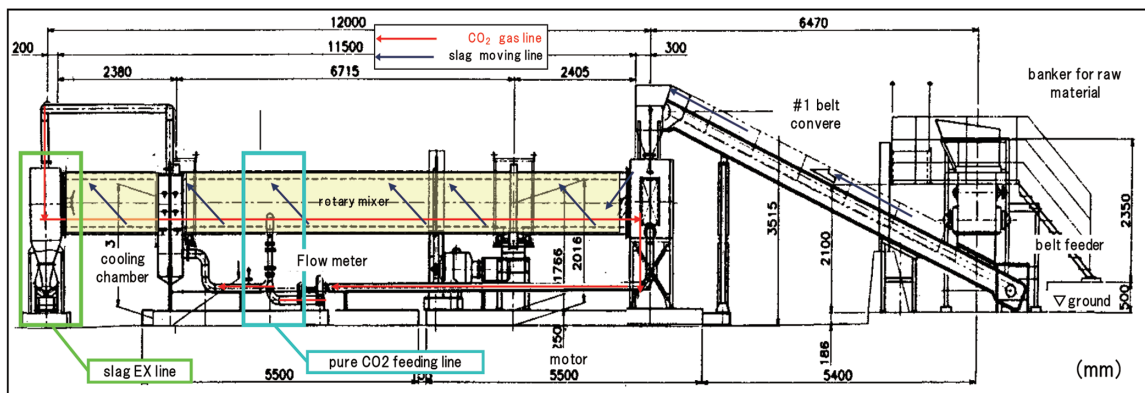


図1 キルン方式炭酸化試験設備の全容
Kiln type continuous carbonation pilot plant



写真2 キルン下流（出側）からの外観
Outlet parts of the kiln



写真3 スラグ投入ホッパー側（入り側）からの外観
Inlet parts of the kiln

行ない、2005年3月に初期の製鋼スラグへの添加水分を下げる処理を行なった結果、図3に示すよう1時間以降も炭酸化が進み、当初目標のf-CaO < 0.9%に到達できることが確認できた。

更に、2005年度の国家プロジェクトにおいて、堺2区で製鋼スラグを用いた実海域での覆砂・浅場造成試験実施が正式に決定されたことを受け、これまでの臨時的な設備対

応では大量のスラグ連続処理は困難と判断し、写真5に示すキルンせり押さえ用スラスト設備の補強など、一連の追加増強措置を講じることとなった。

4. 改造後の連続炭酸化挙動と炭酸化スラグの製造出荷

2005年7月に増強工事が完了し、すぐさま本格的な連続処理に向けた各種操業条件の確立を進めた。図4にキルン回転数を変化させた際の、着色したスラグによるキルン内のスラグ滞留時間の確認結果を示す。キルン回転数の減少によりキルン内のスラグ平均滞留時間を90分程度まで確保することができ、この結果、図5に示す通りキルン内での滞留1パスあたりのf-CaO減少量（炭酸化量）も確実に増加できることが判明した。

表2 スラグ装入試運転時の炭酸化処理条件
Carbonation conditions at the trial run

①	Rotational speed	10.0	rpm
②	Watering pressure	0.14	MPa
③	Water drain rate	0.9	l/min
④	Slag feeding rate	0.8	ton/h
⑤	Gas ventilation rate (see Table 3)		

表3 試運転時の各種測定データ（名古屋製鉄所設備部プロセス技術室）
Measurement results at the trial run

	Measured % CO ₂ in gas		④ Slag feeding rate (kg/h)	⑤ Pump ventilation (Nm ³ /h)	⑤ CO ₂ feeding rate (Nm ³ /hr)	Estimated ΔCaO under the ideal condition		
	Kiln inlet (%)	Outlet (%)				Initial	ΔCaO	Estimated
	(%)	(%)						
1st run	16.7	13.6	800	363	11.2	7.00%	0.90%	6.10%
2nd run	22.0	18.0	800	332	15.2	7.00%	1.30%	5.70%

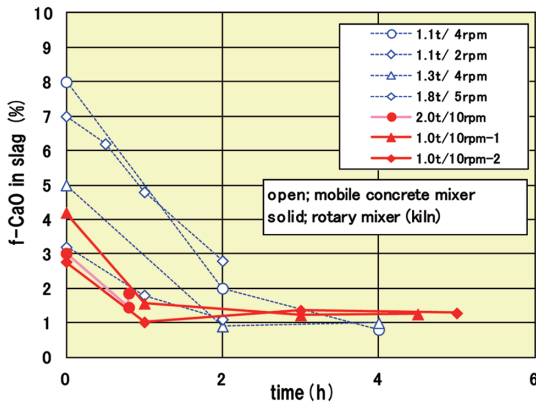


図2 試運転バッチ処理時の炭酸化挙動
Trends of f-CaO in the slag at the trial runs



写真4 試運転時の炭酸化処理された製鋼スラグ
Carbonated steelmaking slag at the trial run

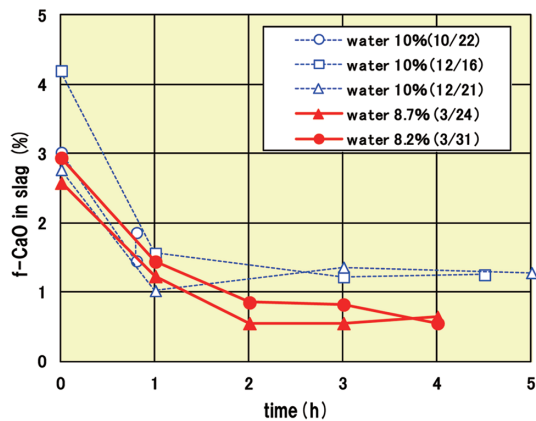


図3 水分調整対策後の炭酸化挙動
Trends of f-CaO in the slag after improved condition

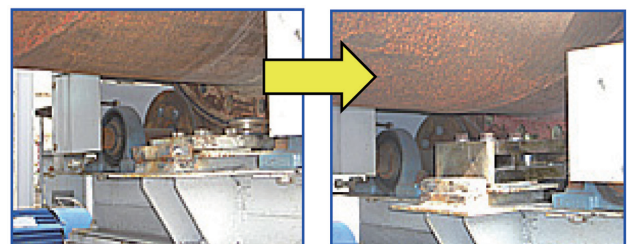


写真5 スラスト押さえの改造前後（右が増強後）
Reconstructed part of the thrust bearings (right)

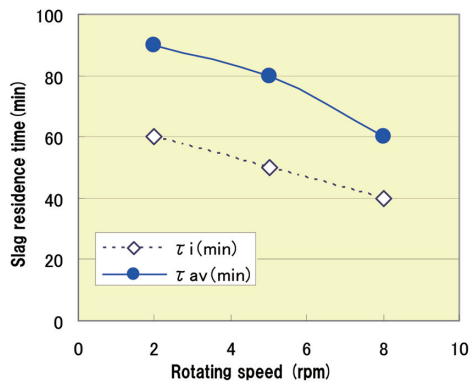


図4 キルン回転数とスラグ滞留時間の関係
Relationship between the rotation and slag residence time

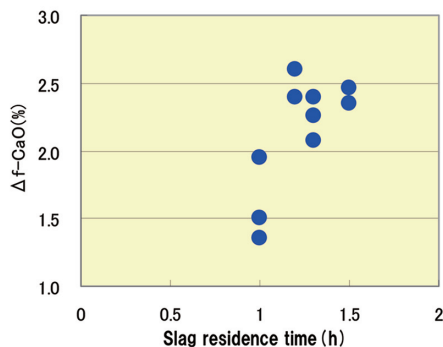


図5 スラグ滞留時間と処理前後のf-CaOの減少量の関係
Influence of slag residence time on the carbonation

更に生産性に関しては、炭酸化スラグサイズがそれまで処理を進めてきた0～25mmから、実際の国家プロジェクトに使用されるものが覆砂用5mmアンダーに変更されることが判明し、粉分が多い材料の場合、キルン内充填率を高めてもガスと接触する表層材料のみが更新して処理効率低下を招くという従来知見⁴⁾も参考に、写真6に示すキルン内スラグの更新状況を観察しながら、充填率を一般的な乾燥処理と同様の15%程度以下に留めて、2トン/h程度の処理能力で連続操業を図ることとした。

この連続処理に向けた操作条件の特定によって、8月から本格的な炭酸化処理を開始し、12月末までに写真7のように累積で1000トンの製鋼スラグ炭酸化処理を実施し、これらを名古屋製鉄所から堺に向けて無事にサンプル出荷した。翌2006年の1月に堺2区において国家プロジェクトの第I期実海域実験が始まり、長い間の懸案事項であった白濁の問題もなく炭酸化スラグが海域に投入される⁵⁾に至った。更に同年の夏には、第II期実験用として引き続き、約850トンのスラグを炭酸化処理し、追加出荷も完了した。

5. 本試験で得た迅速炭酸化の他製鉄所への展開

全社試験設備として別の目的でもある各所の製鋼スラグの炭酸化を確認する点に関しては、表4に示すようにミキサー車方式も用いながら君津製鉄所や室蘭製鉄所のスラグ

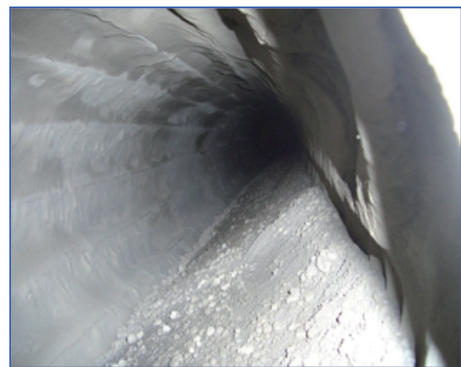


写真6 キルン入り側から見たスラグの充填滞在状況
Behavior of the filling-up slag in the upper side of kiln



写真7 堺向け炭酸化スラグ (< 5mm, 約250トンの山)
Carbonated steelmaking slag for National Project

が外部機関に試供する評価用サンプルとして名古屋製鉄所において処理された。

各所スラグがほぼ同様に炭酸化できる結果を受け、その後、室蘭製鉄所ではキルン方式を用いて海域マウンド造成用や後述する鉄分供給ユニット用として約200トンの炭酸化処理が実施された。一方では君津製鉄所においても、ミキサー車方式を用いた粉状二次精錬スラグの炭酸化処理が追試され、この試験では添加水分量の調整によって、炭酸化と同時に粉状スラグの造粒が制御可能という新たな知見⁶⁾をも得るに至っている。

6. 炭酸化スラグの各種実海域適用・試験の状況

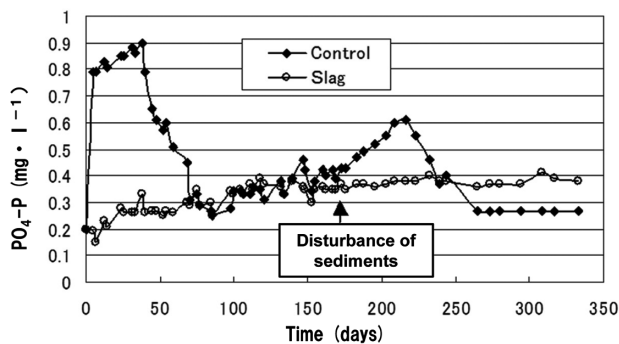
6.1 覆砂や浅場造成用資材への適用

第4章で述べた、経済産業省補助事業“スラグ利用に係る研究開発”において、転炉系製鋼スラグを海域で安全に使用しエネルギー使用の合理化と海域環境の改善に資するための各種研究開発が2004年から進められ、この中で我々が試供した迅速炭酸化スラグは、堺市堺浜における覆砂・藻場造成（嵩上げ）試験で2005年から大量に施工され、事後のモニタリングでも比較海域の天然砂区に比べ間隙水中りん酸濃度が低下し浄化が図られていることが報告⁵⁾された。

また、このような大規模な実海域試験の事前評価とし

表4 名古屋製鉄所で炭酸化処理された各所のスラグとその外部評価（サンプル出荷）先一覧
Shipping list of carbonated slag from several works treated at Nagoya Works

Period	2004 July	2004 July	2004 August	2004 September	2004 December	2005 February	2005 Aug-Dec	2006 April-July
Shipping	Tokushima Univ. (Obayashi)	Mashike (Tokyo Univ.)	Tokai Univ.	Mashike Bay	Fisheries Research Agency (National Pj)	Toa Const.	Sakai Bay I (National Pj)	Sakai Bay II (National Pj)
Handling	Artificial beach	Ferrous unit	Artificial beach	Ferrous unit	Toxic test	Bottom capping	Sand cover & mound	Sand cover & mound
Converter	Concrete mixer	Concrete mixer	Concrete mixer	Concrete mixer	Rotary mixer (kiln)	Concrete mixer	Rotary mixer (kiln)	Rotary mixer (kiln)
Slag type	Nagoya ORP	Nagoya ORP	3 types of Kimitsu	Nagoya ORP & Muroan	Nagoya ORP	Kimitsu 2nd ref slag	Nagoya ORP	Nagoya ORP
Size & amnt	< 8mm & 1t	< 8mm & 50kg	< 5 mm & 300kg each	< 25 mm & 20t	< 25 mm & 1t	< 8 mm & 1 t	< 5 mm & 850t	0-25 mm & 850t

図6 炭酸化スラグ添加有無による底質からの PO_4 -P溶出挙動（水環境学会誌から転載）

PO_4 -P concentration behavior with/without carbonation slag

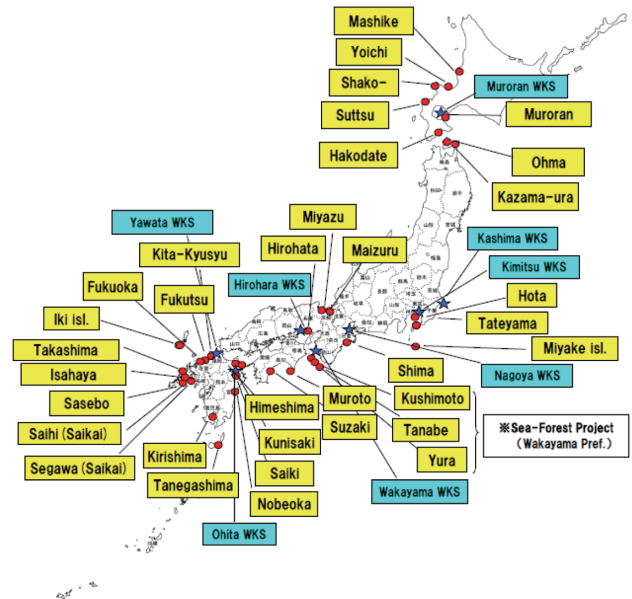
て、三木らは研究室レベルにて海域底質に炭酸化スラグを混合することで図6に示すように無添加に比べて海水中の PO_4 -P濃度の低下や急激な溶出抑制の継続⁹などを確認している。

6.2 藻場造成用資材への適用

同じく2004年の秋頃から、磯焼けの激しい北海道増毛町の舎熊海岸に、迅速炭酸化製鋼スラグと人工腐植物質を原料とした鉄分供給ユニットを埋設し、藻場造成を試みる共同実験も開始^{8,9}し、翌2005年の春にはコンブが繁茂する状況が確認され、以降毎年、藻場状況を定点観察した結果、9年目を経過しても良好な藻場の継続が確認されている¹⁰。

鉄分供給による藻場造成の取り組みは、増毛町での結果から日本各地に広がり、現在では図7に示すように全国各地の30箇所以上で取り組まれている。スラグから海水中へ鉄分（二価鉄イオン）を供給するに際し、海水のpHが上昇すると鉄の飽和溶解度が下がる¹¹という貴重な報告もなされ、このスラグ炭酸化は鉄分供給ユニットの重要な差別化技術である¹²ことが再認識された。

また、この藻類への炭酸化スラグを用いた効果について

図7 鉄分供給ユニットを用いた藻場造成試験の状況
Spread situation of sea-weed bed test using artificial ferrous unit

は各地での藻場造成試験以外に研究室レベルでの実験も多数、取り組まれており、例えば、海苔¹³や付着微細藻¹⁴への影響などが学術的に論じられるまでになっている。

7. 結 言

製鋼スラグの資源化拡大、特に新規海域利用のため研究室レベルで基本技術を構築してきた迅速炭酸化技術に関して、実用化に向けたスケールアップ時の炭酸化挙動の把握及び実海域試験への炭酸化スラグの供給を目的としたロータリーキルン式試験プラントを名古屋製鉄所に設置した。

2004年秋の設備立ち上げ後、安定処理への問題抽出と対策を講じて連続処理条件を確立し、2005年夏以降には本格的に約1800トンの製鋼スラグを炭酸化処理し、覆砂・浅場造成（国家プロジェクト）や藻場造成といった各種の実海域試験にサンプルを供給することができた。

この経済産業省の補助事業“スラグ利用に係る研究開発”において、港湾で発生する浚渫土砂と製鋼スラグの組合せによる深掘れ埋め戻しへ大量利用が可能な新シーズ（カルシア改質土）が創出され、炭酸化スラグは藻場造成向け鉄分供給用資材という少量用途にその利用は限定されたものの、元来、資材からのアルカリ溶出に伴う海水白濁問題からそれまでは使用困難とされてきた製鋼スラグに海域利用¹⁵⁾についての利用手引書⁹⁾が発刊されるに至り、この新規用途の開拓に本報告の迅速炭酸化技術開発がさきがけとなった。

謝辞

一連の迅速炭酸化プラント試験の推進にあたり、設計及び運転操業に尽力を頂いた、矢橋工業(株)名古屋事業所ならびに東海プラントエンジニアリング(株)の皆様、上原彰夫氏（協材砕石(株)名古屋事業所）、井上隆氏（元産業振興(株)）ならびに西村康司氏（東海興業(株)）に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 堤直人 ほか：新日鉄技報. (388), 99 (2008)
- 2) 高橋達人：コンクリート工学. 38 (2), 3 (2002)
- 3) 日本国特許 第 3828895 号. 2006 年 7 月 14 日
- 4) 松野基次, 友田勝博：材料とプロセス. 18, 724 (2005)
- 5) (社)日本鉄鋼連盟：転炉系製鋼スラグ海洋利用の手引き. 2006, p. 91
- 6) 日本国特許 第 4362494 号. 2009 年 8 月 21 日
- 7) 三木理 ほか：水環境学会誌. 32 (1), 33 (2009)
- 8) Yamamoto, M. et.al.: J. Jpn. Inst. Energy. 85 (12), 971 (2006)
- 9) 木曾英滋 ほか：第 20 回海洋工学シンポジウム, 日本海洋工学会・日本船舶海洋工学会, 2008
- 10) 加藤敏朗 ほか：環境技術. 42 (7), 404 (2013)
- 11) 松浦宏行 ほか：シンポジウム“製鋼スラグの震災復興への活用と農地・海洋での利用技術開発”. 日本鉄鋼協会, 2013. p. 19
- 12) 日本国特許 第 4403095 号. 2009 年 11 月 6 日
- 13) 植木知佳 ほか：海洋理工学会誌. 17 (1), 49 (2011)
- 14) 石井瑞希 ほか：鉄と鋼. 99 (3), 260 (2013)
- 15) 堤直人：環境浄化技術. 12 (6), 63 (2013)



堤 直人 Naoto TSUTSUMI
技術開発企画部 技術企画室
主幹（部長代理）
東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071



務川 進 Susumu MUKAWA
名古屋技術研究部 主幹研究員



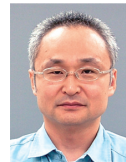
田崎智晶 Tomoaki TASAKI
名古屋製鉄所 エネルギー資源化推進部
主幹



亀山鋭司 Eiji KAMEYAMA
名古屋製鉄所 製鋼部 主幹



天田克己 Katsumi AMADA
名古屋製鉄所 設備部 主幹



工藤耕太 Kohta KUDO
名古屋製鉄所 設備部 主幹



今戸 肇 Hajime IMADO
名古屋製鉄所 設備部 主幹



三木 理 Osamu MIKI
金沢大学 理工研究域 サステナブルエネルギー研究センター 教授 博士(工学)
(前 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 環境基盤研究部 主幹研究員)