

スラグによる廃酸資源化技術

Waste Acid Recycling Technology by Slag

松 林 重 治*
Shigeharu MATSUBAYASHI

抄 録

廃酸を用いて製鋼スラグから社内リサイクル可能な Ca と Fe を分離し、製鉄原料として再利用することを目指している。具体的には、酸洗ラインで発生する廃塩酸、廃硫酸、コークス化成工場で回収される硫酸などを用いる。塩酸系では、Ca を選択溶解し CaCl_2 溶液とし、残渣を鉄源として再利用する。硫酸系では、選択的に Ca を硫酸イオンと反応させ石膏化し、溶解した Ca 以外の金属成分から特定の pH 域で Fe を水酸化物として回収し、鉄源として再利用する。

Abstract

In this study, we aim to be separated using a waste acid house recyclable Fe and Ca in the steel making slag, can be reused as raw material for iron making. Specifically, we used the waste hydrochloric acid generated in the pickling line, waste sulfuric acid made in coke chemical plant. In a CaCl_2 solution was selectively dissolving the Ca, and reused as iron source and the residue in hydrochloric acid. The gypsum of reacting with sulfate ions Ca selectively, and recovered as hydroxide Fe in the specific pH range of the particular metal components other than Ca of dissolved and reused as an iron source in the sulfuric acid system.

1. 緒 言

製鉄所において、転炉、二次精錬等の精錬工程から発生する製鋼スラグ（以下、スラグと略す）は、スラグ中に石灰が遊離した形（以下で遊離 CaO と称す）が残存しているため、そのままの形で道路用材、土木用材などに利用した場合、遊離 CaO の水酸化により膨張が起こることが知られている。そこで、一般にスラグを自然冷却し、破碎した後、屋外で山積みするかあるいは人為的に水蒸気と接触させることにより遊離 CaO を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化させ膨張を抑制するエージング処理がなされている。しかし、このエージング処理は、1週間近い長時間を要し、そのため製鉄所内に非常に広いスペースが必要であるという問題がある。

2. スラグやダストの改質、分離技術の変遷

スラグを養生し、道路用材または土木用材などへ利用する場合も、公共事業への投資状況、その他の景気状況により大きく変動するので、その需要が滞ることがあった。そのため、大量のスラグが製鉄所内に滞留し、生産に影響が出かねないという潜在的なリスクを抱えている。

スラグ中の遊離 CaO を製鉄所の酸処理工場で発生する廃酸で処理し、安定化させる技術は過去にも検討されていたことがある。遊離 CaO を含むスラグを廃酸中で $\text{pH} = -1 \sim 4$ 、温度 60°C 以上の浸漬処理をするスラグの改質方法である。遊離 CaO を中和塩に変えてスラグから除去する、あるいは、スラグ中に残存させ、スラグを改質するものである。しかし、 60°C 以上の加熱処理には安全上の課題があり大量のスラグを処理するプロセスとしては難点がある。

また、粉粒状のスラグを酸洗処理した後、高湿潤雰囲気中で炭酸ガスを含む気体又は炭酸水と接触反応させて炭酸化エージングを行うという改質方法も検討された。スラグを予め酸洗処理することでスラグ内部にある遊離 CaO を表面からガスと反応し易くし、炭酸化を促進することで、強度不足が起き難い固形物を製造可能にする技術である。しかし、酸処理に6時間以上の長時間を要し、大規模な幾つもの設備を要するプロセスとして難点が残っている。どちらの技術も酸により溶解した Ca 分は、製鉄原料として再利用されることがない。

スラグの改質方法ではないが、石灰石のクリンカー化に用いるロータリーキルンまたは焼却炉のダストから重金属

* 先端技術研究所 新材料研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

と Ca 化合物を分別し、重金属を再生する試みもある。高温処理炉から生じる飛灰中に含まれる重金属分を一連の湿式処理によって金属の種類ごとに濃縮体として回収する技術である。より具体的には、セメント用クリンカー製造のキルン集塵ダストから、重金属化合物と、重金属を含まないセメント原料として利用可能なカルシウム化合物とを分別して回収する処理技術として開発されている。

都市ごみ焼却炉等の飛灰中の Pb, Zn, Cu 等を回収するには、pH ≤ 3 で Pb を先に沈殿回収した後、pH ≥ 7 で硫化剤を添加することにより Zn, Cu を硫化物として回収できるが、Ca 分は回収されずに廃棄処分されるという問題がある。

ロータリーキルン集塵ダスト中の Pb, Zn, Fe, Ca 等を回収するには、pH = 6.5~8 で硫化剤を添加することにより Pb 及び Zn 等を硫化物として回収後、pH = 8~12 とし、Fe, Ca 等を水酸化物（セメント原料）として回収するが、Fe と Ca は、分離されない点が課題である（図1）。

3. スラグ中のCa, Fe資源リサイクルの目的, 手法

スラグのエージングによる遊離 CaO の安定化技術とは別に、スラグの成分分離による製鉄原料としてのリサイクル技術の開発は、上述の通り、ほとんど為されていなかった。本開発の目的は、スラグに含有される二大リサイクル成分である Ca と Fe を分離し、製鉄プロセスで再利用することである。

酸として、廃塩酸を用いる方法¹⁾と、廃硫酸もしくはコークス化成硫酸を用いる方法²⁾の2種類の方法を開発した。

一つは、製鉄プロセスの酸処理工程で発生する廃塩酸（7~9%）を希釈した希塩酸でスラグを処理することにより、スラグに含まれる Ca は数分という短い時間で CaCl₂ (Ca²⁺, 2Cl⁻) として溶解するが、Fe, Si, Mg などの他の金属酸化物は希塩酸に溶解しないことから、安価にかつ簡便に分離することができる技術を見出した¹⁾。本技術は、スラグに限らず、Ca と Fe を含有するダスト、フライアッシュ、耐火物の廃材などの成分分離にも幅広く適用可能である。

スラグを溶解槽において希塩酸溶液で処理することにより Ca は CaCl₂ として溶液中でイオン化し、Fe 等の残成分は未溶解物として分離される工程と、分離された CaCl₂ 溶液を直接電気分解し Cl₂, H₂ 及び Ca(OH)₂ とする工程、もしくは、分離された CaCl₂ 溶液に、NaOH 溶液を加え、pH を徐々に酸性からアルカリ性へすることで、pH = 3~4 で

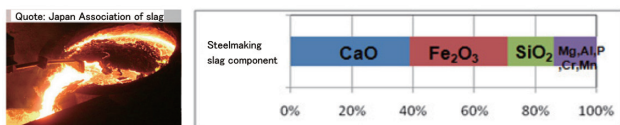


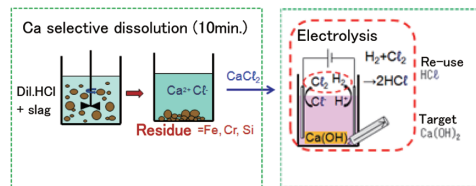
図1 代表的なスラグ回収法, 代表的なスラグの成分割合 Separation of steelmaking slag and the ratio of the typical metal oxide

Fe(OH)₃, pH = 5~6 で Al(OH)₃ と Cr(OH)₃, pH = 8~9 で Fe(OH)₂, pH = 9~10 で Mn(OH)₂, pH = 9.5~10.5 で Mg(OH)₂ が析出沈殿するので、これらを段階分けて濾過後、pH = 11~13 で目的物である溶解性の低い Ca(OH)₂ を得る。Ca(OH)₂ 回収後の NaCl 溶液は電気分解によって、NaOH と Cl₂ ガス (H₂ ガスと反応させ HCl) として回収、本反応で再利用する（図2）。

1 t 当たりのスラグ溶解に必要な希塩酸量、水酸化に必要な NaOH 量と回収可能な Ca(OH)₂ 量を以下の図3にまとめた。塩酸も NaOH も、前述の通り電解でリサイクルできる。

もう一つは、スラグをコークス化成工場等で発生する濃硫酸を 10~40% に希釈した溶液に浸漬することにより、Ca は不溶性の CaSO₄ となり、Fe, Al, Cr, Mn, 及び P は硫酸溶液側にイオン化して分離でき、これを固液分離して固体側で CaSO₄, 溶液側で Fe 等を別々に回収する技術である（図4）。溶液側の P は付加価値が高いため、硫酸イオンと分離する技術も別途、開発している。

1) After dissolving the slag in hydrochloric acid, and Ca(OH)₂ recovery technology by electrolysis method



2) Dissolved in hydrochloric acid slag, recovery technology of Ca(OH)₂ by the addition of NaOH

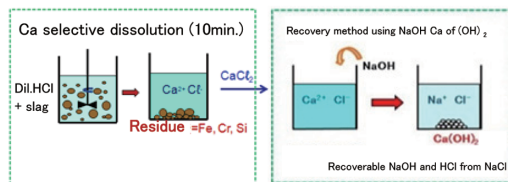


図2 希塩酸にスラグ溶解後の Ca(OH)₂ の2通りの回収法 Recovery method of two Ca(OH)₂ dissolution of slag in dilute hydrochloric acid

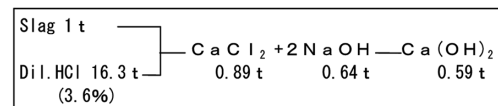


図3 希塩酸への Ca 溶解・回収のマテリアルバランス Material balance of Ca dissolution and recovery of dilute hydrochloric acid

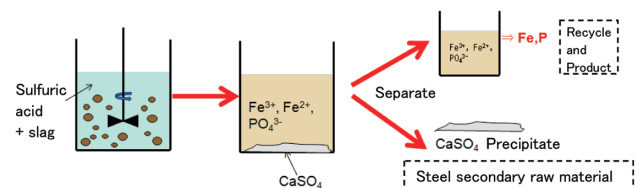


図4 硫酸を用いたスラグの Ca 成分の分離技術 Separation techniques Ca components of the slag with sulfuric acid

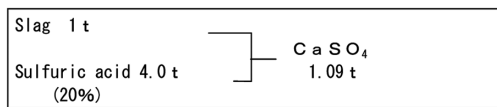


図5 硫酸によるスラグ改質のマテリアルバランス
Material balance of slag modified with sulfuric acid

スラグ1t当たりの改質に必要な硫酸(20%)量と回収可能なCaSO₄量を、図5にまとめた。

4. 塩酸によるスラグ中の有価資源リサイクル技術

磁選後のスラグを希塩酸の溶解槽において、pH = 2~3で溶解反応させる。遊離CaO以外にカルシウムフェライトやカルシウムシリケート等の複合酸化物であることが多いが、Ca分のみ数分間でCaCl₂として選択溶解し、Fe等の他の金属酸化物成分は溶解することなくFe含有率が高い、即ち、鉄源として利用可能な残渣として残留する。この残渣はCl分を水洗除去した後に製鉄原料としてリサイクルする。

塩酸濃度と塩酸への溶解量、成分の変化を図6に示す。塩酸濃度が1%より低ければCaの溶出量が少なく、5%より高ければCa以外のFe、Siの溶出量が増えるため、塩酸濃度2~4%がCa溶出が多く、FeやSiの溶け出しを抑えることを見出した。

塩酸に溶解したCaCl₂は、図2の1)に示した電気分解を行うことにより、陽極ではCl₂ガスが発生し、陰極はH₂ガスとCa(OH)₂が同時生成する。電解の陽極と陰極で発生したCl₂とH₂は、反応処理によりHClが容易に生成でき、希釈後、スラグ溶解反応に繰り返し再利用される。

塩酸溶液中のCaCl₂を電気分解しない、他の方法でのCa(OH)₂化技術として、図2の2)に示したNaOH溶液の添加によるCa²⁺とNa⁺のイオン交換によるCa(OH)₂の析出分離も可能である。この技術の特徴としては、第一にNaOHを少しずつ添加することで、Fe、Al、Cr、Mn、Mgの水酸化物が析出するpH域が異なるため、より細かな成分分離が簡易に可能であること、第二にCa(OH)₂の回収率が高いこと、第三にCa(OH)₂分離後のNaCl溶液を電気

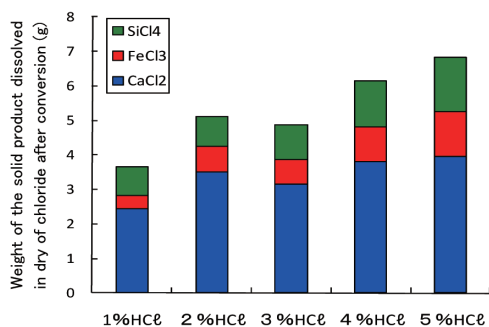


図6 塩酸濃度と塩酸へのスラグ溶解量、溶解成分の変化
Relationship of the main component ratio, slag dissolution and hydrochloric acid concentration

分解して、NaOHとCl₂ガスとして回収、再利用する際の電解電圧が低く、イオン透過膜へのプリスタ(付着物)形成がほとんどないことである。

図7に、希塩酸(3.6%)によるスラグの成分選択と溶解時間との関係を示す。2mm以下のスラグで行ったため、10min.後のCa溶解割合が、[(5.3-1.7)/5.3]×100=約68%、Ca以外の金属分も僅かだが溶解していた。

希塩酸に投入するスラグ径を0.125mm以下、0.250mm以下、0.500mm以下、5.00mm以下の各範囲で同じ液固比、反応時間で溶解後、NaOH添加によるCa(OH)₂析出による回収率の変化を求めた結果を図8に示す。最大径が0.500~5.00mmでは、Ca(OH)₂の回収率が50~60%と低いが、0.250、0.125mmと微細化させると70%、80%と飛躍的に増大する結果が得られた。微細スラグだけ分級することによる処理量の限定を避けるには、粉碎コストとCa(OH)₂の回収メリットの比較が必要となる。

図9では、3.6%希塩酸にスラグを10min.間、攪拌溶解させた後の溶解物の成分結果を示す。

本技術で分離回収できたCa(OH)₂が市販の消石灰と比較して、どのような特徴を有しているかを調べた結果を図10、11に示す。SEM画像から非常に微細で、乾燥段階の凝集が残っているため、粒度分布の測定結果はD50が20μm前後になったが、実際には1μm以下の割合が50%以上であると推定される。市販の消石灰や生石灰(CaO)と比較すれば、1~2桁小さいサイズである。

Dissolution trend by dilute hydrochloric acid

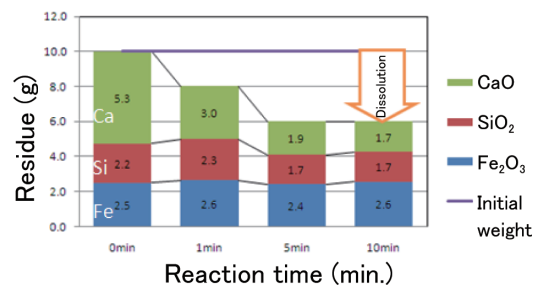


図7 3.6%塩酸によるスラグ溶解の反応時間
Reaction time of slag dissolution by 3.6% hydrochloric acid

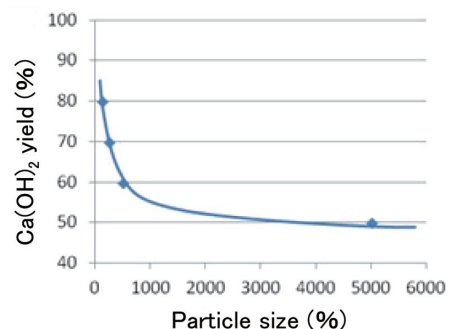


図8 3.6%塩酸でのスラグ粒径とCa(OH)₂の回収率
Relationship between slag particle size and Ca(OH)₂ recovery rate

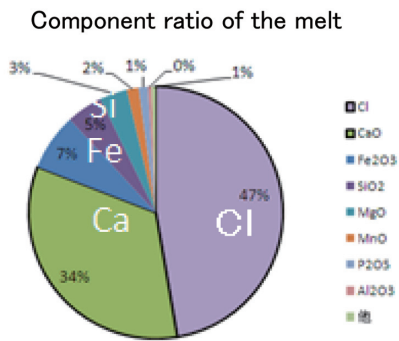


図9 3.6%塩酸に10min.間、攪拌溶解後の溶解成分
Slag dissolved components to dilute hydrochloric acid

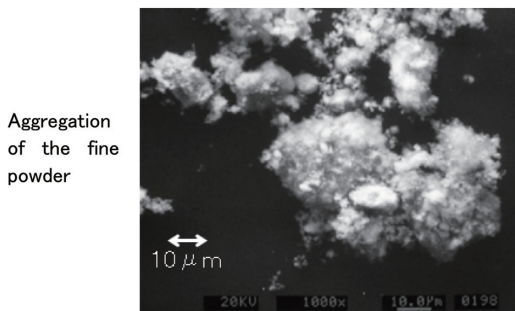


図10 塩酸溶解後、得られたCa(OH)₂粉のSEM画像
SEM image of Ca(OH)₂ powder, slag dissolved in hydrochloric acid

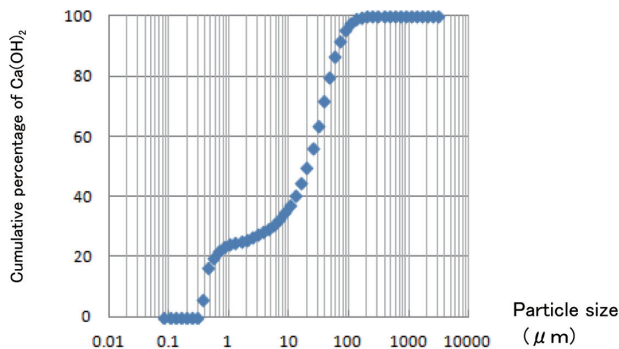


図11 塩酸溶解後、得られたCa(OH)₂の粒度分布
Particle size distribution of Ca(OH)₂ powder, slag dissolved in hydrochloric acid

スラグから得られたCa(OH)₂粉と、焼結原料のバインダー効果を比較するため市販の生石灰(CaO)をそれぞれ同じCa量となるように配合し、パン型ペレタイザー及びドラムミキサー(DM)で造粒実験を行った。その結果、パン型では未造粒割合に数%の差、DMでも1%弱の差ができ、いずれもスラグの塩酸溶解から得られたCa(OH)₂の方がやや造粒性に優れていた。今後、鍋試験による焼結生産性(通気性と関連性の高い焼結速度と、焼結後の強度指標である焼結歩留の積で表される)の比較実験も予定している。

5. 硫酸によるスラグの資源化技術

製鉄所のコークス工場で生産される化成硫酸を活用したスラグの減容化、改質技術について述べる。以前(2005~2006年当時)、廃石膏ボードのCaSO₄を焼結副原料に用い、バインダー効果を実機で確認する技術開発を社内を進めていた^{2,3)}。本開発ではスラグと化成硫酸の組合せで、スラグ表層をCaSO₄化して、焼結バインダーとしての効果を有するか、石灰石(CaCO₃)の代替が可能かを調べる実験を行い、いずれも確認できた⁴⁾。

硫酸濃度と硫酸との反応後の成分の変化を図12に示す。硫酸濃度が25%より低ければFe溶出が見られるが、25%より高ければ石膏生成量が低下する。このため、20~25%硫酸による改質処理が好ましいと考えた。また、Alの硫酸塩はほとんど認められず、製鉄原料の忌避物質であるAlを硫酸に溶解させ、改質スラグから除くことが可能であることを見出すことができた。表1に、化成硫酸を20%まで希釈し、スラグを2時間攪拌した後のスラグ表層の成分分析結果を示す。

図13は、硫酸改質後のCaSO₄粉のSEM画像であり、図14は粒度分布を市販の石灰石と比較した結果である。石灰石より、非常に細かく、D50が10μm、最大径でも50μm以下となった。DMで造粒試験した結果、配合水分量のばらつきの影響による誤差範囲とみることもできるが、

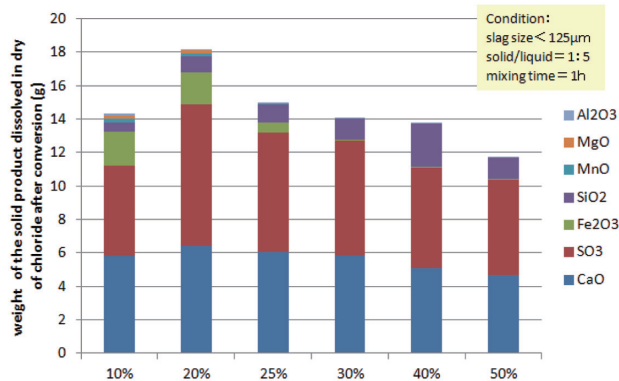


図12 硫酸濃度と石膏改質後のスラグ成分の関係
Relationship of the slag component and sulfuric acid concentration

表1 硫酸改質スラグの表層成分の分析結果
Analysis of the surface components of the sulfuric acid-modified slag

Component	(mass%)
CaO	31.7
SO ₃	44.7
Fe ₂ O ₃	13.0
SiO ₂	6.11
MnO	1.17
MgO	0.913
Al ₂ O ₃	0.565
P ₂ O ₅	0.997

操業条件に近い水分7%前後で、少なくとも石灰石を硫酸改質スラグに置き換えても悪影響は及ぼさなかったと判断できた。

造粒試験後、鍋試験を行った結果、通気性に基づく焼結速度は10%ほど増大したが、シャッターインデックス (SI) で示される焼結歩留は数%低下し、焼結の速度と歩留の積で求める焼結生産性は同程度の値となった。

石灰石として添加する割合 (10%前後) の20%, 40%に相当する2%, 4%を、硫酸改質スラグに置き換えた鍋試験で、1050~1150℃の温度域で集中的に発生するSO_xガスのピーク濃度が硫酸改質スラグなしのブランク組成の4~5倍まで高くなる現象を図15で確認した。

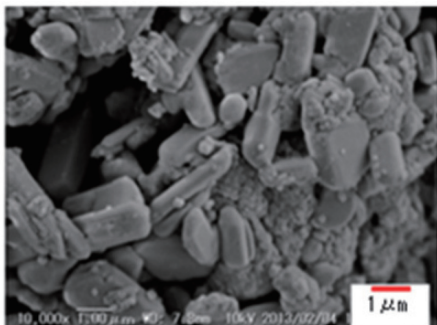


図13 硫酸改質後、得られたCaSO₄粉のSEM画像
SEM image of CaSO₄ powder sulfuric acid after modification

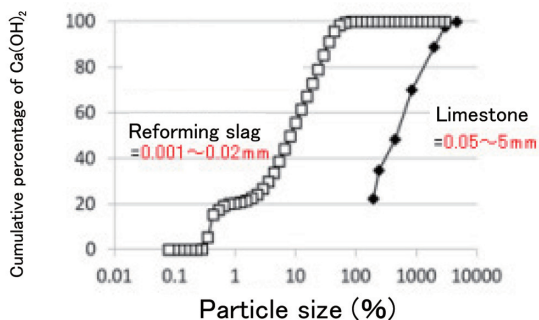
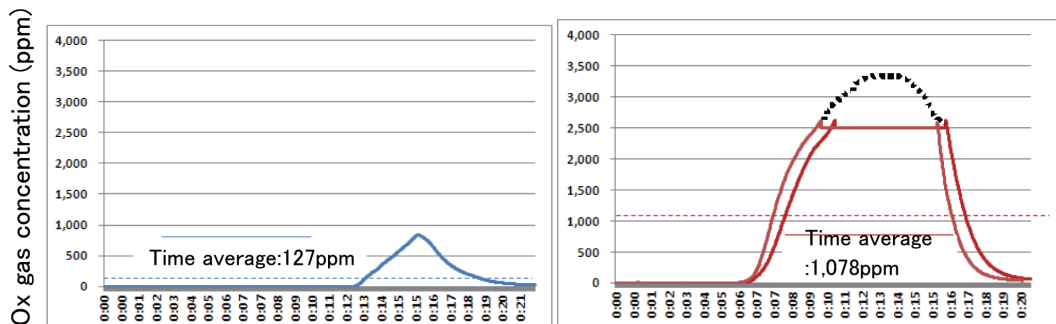


図14 硫酸改質後のCaSO₄と石灰石の粒度分布比較
Particle size distribution comparison of limestone and CaSO₄ of sulfuric acid after modification



<Blank without reforming slag> <Addition system reforming slag 2% >

図15 鍋試験中のSO_xガス濃度変化の比較
Comparison of SO_x gas concentration changes in the pot test

焼結ラインには、排ガス中のSO_xを脱硫する装置が装着されていることが多いが、時間単位の瞬間ピークで排出規制値を超えることがあってはならない。このため、本鍋試験の置き換え割合より1桁少ない0.5%前後ならば、脱硫装置の能力次第であるが置き換えが可能な範囲と考えられ、DM造粒~鍋試験を計画している。

6. 結言と今後の方針

本研究は、従来のスラグ改質法として代表的な水蒸気による水酸化や炭酸ガスによる炭酸化とは異なり、製鉄所内 (下工程) で大量に発生するFeが溶解した廃塩酸や廃硫酸や、昨今の原料炭の硫黄分の増加に伴い発生量が増大し続けているコークス化成硫酸を用いることに特徴を有する。

そのため、いずれの酸も低コストであり、処理費を要している場合もあり、熱を用いないため比較的コンパクトな処理設備であることに特徴を有する。また、スラグに限らず、CaとFeを含有するダスト、フライアッシュ、耐火物の廃材などの成分分離にも幅広く適用可能である。

1) 塩酸によるスラグ中の有価資源リサイクル技術

廃塩酸の希釈液を用いて、スラグからCa分を選択溶解 (CaCl₂化) し、残渣濾別後、直接電解によってCa(OH)₂とCl₂ガスを回収し、回収したCl₂ガスは反応により塩酸に戻し再利用する一貫技術を世界に先駆けて開発した。加えて、残渣濾別後の塩酸性のCa分を選択溶解溶液にNaOHを用いるpH調整を行い、pH<10.5まではCa以外のFe, Al, Mn, Mgなどの溶解成分を水酸化物として析出、除去し、pH>10.5以上で高純度かつ微細なCa(OH)₂を回収する技術も同時に開発することに成功した。

2) 硫酸によるスラグの資源化技術

廃硫酸やコークス化成工場の余剰硫酸を用いて、スラグ表層を石膏 (CaSO₄) 化した改質スラグを高炉原料の造粒バインダー及びCa源として利用する技術も開発した。Ca以外の他成分は硫酸に溶解するため、この硫酸溶液から

Fe, Pなどの有価な成分を分離回収する技術についても開発している。

それぞれの酸処理による資源化技術で残された課題として、

1) 酸洗等の廃塩酸系では、

- Ca溶解量を増やすために必要な効率的な粉砕法
- 粉砕後の搬送、切り出し技術
- 多段階の濾過が必要であるため、効率的な脱水技術
- 損失の少ないNaやCl分の洗浄・除去技術
- 短時間の乾燥・解砕技術

が必要である。

2) 廃硫酸またはコークス化成硫酸系では、

- 現時点では、硫酸のリサイクルができないので、安定的に余剰発生している硫酸の確保
- 硫酸溶解成分から、Fe, PO_4^{3-} 除去後の溶液処理法
- 高炉原料の焼結過程で発生する SO_x ガス量の把握
- SO_x ガス回収費と、硫酸を中和処分する薬剤費、高炉原料のCa源の代替効果を比較検討すること

が必要である。

今後は、上記の課題を解決し、スケールアップ化を検証する実験プラントを立上げ、投資対効果の評価を2016年までに行い、少なくとも数千t/年規模のスラグ処理技術として、2019年頃までに、可能であれば複数の製鉄所で技術確立する開発計画を進めて行く。そのためには、先端技術研究所だけでは困難であるため、本社/プロセス技術部

／水処理技術室、土木建築研究部／スラグ技術室、各所／スラグ部門、新日鉄住金エンジニアリング(株)／技術開発第一研究所、同／製鉄プラント事業部、等との協力、連携が欠かせない。

謝 辞

本研究は、新日鉄住金エンジニアリング／伊藤叡顧問、技術開発第一研究所／小林淳志所長（執行役員、現・Fisia Babcock Environment GmbH）、鈴木恵太室長（現・技術総括部 品質保証室）、金田文香マネジャーをはじめ、多くの方々に貴重なご助言を戴きました。この場をお借りして、厚くお礼申し上げます。

参照文献

- 1) 特開 2013-081896 号 鉄鋼スラグの塩酸溶液による成分分離方法. 新日鐵住金(株), 2011.10.7 出願
- 2) 特開昭 60-230940 号 焼結鉍の製造法. 新日鐵住金(株), 1984.5.2 出願
- 3) 特許第 4589571 号 焼結鉍の製造法. 新日鐵住金(株), 2001.6.26 出願
- 4) 特願 2014-040971 号 製鋼スラグの処理方法. 新日鐵住金(株), 2013.3.5 出願
- 5) 特願 2014-127549 号 鉄鋼スラグの処理方法. 新日鐵住金(株), 他1社, 2014.6.20 出願



松林重治 Shigeharu MATSUBAYASHI
先端技術研究所 新材料研究部
主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511