

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249105

研究課題名(和文) 電炉におけるダストメイキングテクノロジーの創成

研究課題名(英文) Development of dust injection technology for EAF steelmaking process

研究代表者

長坂 徹也 (NAGASAKA, TSTSUYA)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30180467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：世界中の電炉鉄鋼メーカーにとって頭痛の種のひとつである電炉ダスト処理問題の解決のために、ダスト性状のオンサイト改質と発生量低減を目指した電炉内へのダスト吹込技術の科学的基礎を確立した。実電炉での現場実験と並行し、実験室規模で溶鋼中あるいは溶鋼上に保持されたスラグ中にダストを吹込み、ダストの発生量および組成を系統的に分析し、その反応機構およびダスト発生削減量を明らかにした。ダスト吹込みによって発生した2次ダストを、報告者らが開発した石灰処理法に供し、ダストからほぼ全ての亜鉛を抽出することに成功した。これらの結果に基づいて、ダスト吹込を協力企業でルーチン化することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the dust generated during normal EAF steelmaking process was returned to the EAF by injection, and the regenerated dust was collected by using a bag filter. The amount and chemical composition of regenerated dust was continuously monitored by the particle sensor which was equipped in the dust collection system of practical EAF factory. The dust injection technology was determined to be very effective in reducing the dust treatment burden by decreasing the quantity and enhancing the quality of the regenerated dust. The regenerated dust was provided to the CaO addition process which was developed by the authors. It was confirmed that the most of zinc in the treated dust was recovered from the regenerated dust. Due to such a very good result, our partner EAF company applied the dust injection technology to their routine steelmaking operation and the total amount of dust generation was successfully reduced significantly.

研究分野：金属生産工学

キーワード：ダスト 亜鉛 リサイクル 微粒子センサー インジェクション 産業廃棄物 電気炉製鋼

1. 研究開始当初の背景

電炉 (Electric Arc Furnace: EAF) による製鋼プロセスは、鉄スクラップのリサイクルに不可欠な再溶解プロセスとして、世界中で広く利用されている。本プロセスでは EAF ダストと呼ばれる微粒子物質が粗鋼 1 トンにつき 15kg 程度発生する。日本における電炉鋼生産量は 2008 年ベースで約 3000 万 t であるため、年間約 45 万 t もの EAF ダストが発生していることになる。この EAF ダストは通常約 30% の鉄、約 20% 亜鉛、少量のハロゲンや鉛、カドミウム等の重金属を含んでいる。そのため日本では、EAF ダストは特別管理産業廃棄物に指定されている。一方、EAF ダストは実質的に亜鉛の唯一のリサイクルソースであり、亜鉛循環に決定的な役割を果たしている。しかしながら、ダストに共存するハロゲン、鉛等の有害共存元素の問題や、中途半端な亜鉛、鉄濃度等の理由から、電炉メーカーはダストの処理を外部の中間処理業者に委託しており、その費用負担と処理後残渣 (クリンカー) が電炉メーカーの大きな悩みとなっている。

ダストの中間処理には、世界的には主に Waelz 法が用いられている。本法は、ロータリーキルン中でダスト中の亜鉛の主成分であるジンクフェライト ($ZnFe_2O_4$) を炭材にて高温還元し、発生した亜鉛蒸気を空気中で再酸化して亜鉛品位約 50 ~ 60% の粗 ZnO として回収しているものである。他の処理法 (MF 法、回転炉床法) も基本的には Waelz 法と同一原理である。しかし、Waelz 法は大量の炭材を投入しているにもかかわらず、ダストからの ZnO の濃化を行っているに過ぎない極めて非効率な処理法である。またクリンカーは、一部がセメント業に供給されているものの、大部分が中間処理業者の敷地内に野積みされており、処理委託元である電炉メーカーに引取りを要求する場合もある。すなわち、ダスト処理の問題は、我が国のみならず、鉄鋼を生産する世界各国共通の問題であり、特に電炉メーカーにとっては、持続的発展を果たす上での重要課題である。

このような問題意識から、我が国を含む世界各国で、実験室、現場規模での基礎研究、新プロセス開発研究が多数行われてきた。すなわち、プラズマやジュール熱を用いたダストの溶融還元、ダスト成分のキャラクタリゼーション、ダスト発生の熱力学的シミュレーション、超音波や高圧を利用したダストの湿式処理法等である。これら過去のダスト処理法に関する研究例は、報告者による最近のレビューにまとめられている (長坂徹也: 電炉ダスト処理の課題と役割、第 205・206 回西山記念記述講座、日本鉄鋼協会、(2011)、p.83-109)。しかしながら、多数の研究努力にもかかわらず、決定的な新プロセス開発には至っておらず、未だ世界の EAF ダスト処理は、問題が山積している Waelz 法を介したリサイクル・亜鉛回収法に頼っているのが現

状である。

報告者は、先行研究において、ダストへ CaO を添加することによって生じる ZnO- Fe_2O_3 -CaO 系の相平衡を利用し、空气中、1000 程度の処理条件において難還元性、難溶解性のジンクフェライト ($ZnFe_2O_4$) を ZnO に転換する新技術の基礎を確立した。また、この石灰処理中に、ダスト中のハロゲンや鉛等の有害共存物はほぼ全て揮発除去され、処理後のダストは、基本的に ZnO と高炉原料となりえる $Ca_2Fe_2O_5$ の混合物になることを示した。更に、石灰処理ダストを金属鉄で還元することによって、高純度金属の形で亜鉛を回収可能であることを実験的に証明した (2010 年挑戦的萌芽研究)。

これら報告者による先行研究により、従来のダスト中間処理法とは根本的に基本原理が異なる石灰処理法によって、ダストから亜鉛を金属状態で回収できると共に、残渣を高炉原料として高付加価値化できることが示された。しかしながら、ダストは鉄鋼の再生プロセスにおける副生物であり、その組成の変動幅はかなり大きく、亜鉛濃度も亜鉛の天然鉱石よりは高品位であるとはいえ、中途半端な濃縮度である。現状では、ダストの組成を積極的に制御しようという発想は、電炉メーカーには見られない。そこで報告者は、上記の実験室的要素研究と並行し、電炉メーカーの協力を得て、ダストを電炉操業過程で炉内に吹込み、ダスト中の亜鉛の濃化と鉄の低減 (アップグレード化)、またダスト発生量を削減しようという、ダスト発生元でのダストの改質・減量化技術の可能性について検討した。その結果、ダスト吹込みによって、発生する 2 次ダストにはかなりの亜鉛の濃化が認められ、ダスト発生量は 3 割程度削減できることがわかった (Tsubone, Nagasaka et al.: Iron&Steel Technology, 9(2012), p.184)。しかしながら、実炉実験では各元素の反応・移行機構を解明することは困難であり、工業的な応用を考えた場合、条件をしっかりと押さえたラボスケール実験を行うことによって詳細を明らかにすることが極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、世界中の電炉鉄鋼メーカーにとって頭痛の種のひとつである電炉ダスト処理問題の解決のために、ダスト性状のオンサイト改質と発生量低減を目指した電炉内へのダスト吹込技術の科学的基礎を確立することである。先行する現場実験と並行し、実験室規模で溶鋼中あるいは溶鋼上に保持されたスラグ中にダストを吹込み、ダストの発生量および組成を系統的に分析し、その成分移行メカニズムを解明する。本研究は、溶鋼、溶融スラグへのダスト吹込ラボ実験、ダスト発生量と性状に及ぼすダスト吹込の影響のオンライン計測、ダスト吹込に伴う各成分の化学的状態変化の実測であり、これら

の結果に基づいて、ダスト吹込技術の現場実装を最終ゴールとする。また、ダスト吹込みによって亜鉛、ハロゲン類が濃化したダストを、報告者が開発した石灰処理法に供し、ジンクフェライトの ZnO への転化、ハロゲン類の分離と亜鉛回収工程が実際に機能することを実験的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究の実施内容は、大別すると次の4つのサブテーマより構成されている。

- (1) 溶鋼、溶融スラグへのダスト吹込みラボ実験
- (2) ダスト発生量と性状に及ぼすダスト吹込の影響のオンライン計測
- (3) ダスト吹込に伴う各成分の化学的状態変化の実測
- (4) ダスト吹込みの現場実装試験と2次ダストの石灰処理

具体的な実験方法は以下の通りである。

(1) ダスト吹込みラボ実験

所定量のEAFダストを実験炉内の溶鋼またはスラグ中に吹込み、再び発生したダスト(2次ダスト)を捕集、分析することで、ダスト吹き込みに伴う2次ダスト中の元素の揮発挙動を解析する。EAFダストの吹込み時間は実操業で行われる場合と同じく20分間とする。この条件で、ダスト吹込みによって発生した2次ダストの経時変化を測定し、ダスト組成および発生量に及ぼす吹き込み位置(溶鋼中、スラグ中)、スラグの有無、スラグ組成、吹込みダスト組成の影響を、それぞれ系統的に調べる。

高周波炉で約30kgの鉄を溶解し、アルミナ製のダスト吹込み用のランスを浸漬してダスト吹込みを開始する。ダストは自作のスクリーフィーダー式ダスト供給装置を用いて一定速度でキャリアガスであるアルゴンに混合させる。ダスト吹込み量は、実操業で予想される5~10kg/粗鋼tに一致するよう制御する。実験によっては、鉄の溶解後、溶鉄表面にスラグを添加し、スラグ相を形成させてからダスト吹き込みを行う。発生した2次ダストは、排気装置を用いて装置外に導き、フィルターに捕獲して時間ごとに量と組成を分析する。

(2) ダスト発生のオンライン計測

国内電炉メーカーの協力を得て、同社事業所のダスト集塵系に粒子センサーとサンプリングポートを設け、電炉操業中におけるダスト発生量と組成の変化を時系列的に定量化する。センサーは静電誘導式非接触型粒子密度測定装置である。センサーからの出力信号は、時間毎の空間粒子密度指数であり、単位時間当たりの粒子質量(ダスト発生量)の絶対値に換算するための検定解析を進める。

(3) 各成分の化学的状態変化の実測

本サブテーマでは、主にダスト中のハロゲン類の挙動を詳細に検討する。これまでの先行研究の結果によれば、ダスト吹込みによっ

て2次ダスト中のハロゲン類は総じて増加することが示されている。一方、フッ素は大幅に減少するケースがみられ、このようなハロゲンの2次ダストへの移行がどのようなメカニズムで生じているのか、STMAS-NMR等を用いて詳細に検討する。EAFダストのように、濃度1%前後と低い混合物中のフッ素をNMRで測定することは一般的に難しいが、現在行っているプローブと解析法の改良により、下図に例示するように、ダスト中のフッ素のNMRシグナルを得ることができる。

(4) ダスト吹込みの現場実装試験と2次ダストの石灰処理

電炉製鋼メーカーの協力を得て、水冷ランス型ダスト吹込み装置を現場に実装し、操業を行う。最大15kg/粗鋼tまで吹込み可能な水冷ランス型を取り付け、定常的に吹き込み操業を行った。また、得られた2次ダストを試料とし、実験室にて石灰処理およびその後の亜鉛回収実験に供し、亜鉛の抽出が95%以上の高率で達成できることを示す。石灰処理は、ダスト中のFe量とモル比で1:1以上になるように石灰を混合し、所定温度に保たれた電気炉内で空気気流中にて一定時間加熱し、急冷後に各成分と結晶相を分析した。また、石灰処理後のダストを塩化アンモニウム溶液または水酸化ナトリウム溶液で抽出し、亜鉛の回収率を測定した。

4. 研究成果

(1) 実電炉におけるダスト吹込み効果

図1は、ダスト吹き込みを行った場合の電炉操業時期とダスト発生量の関係を示したものである。縦軸は相対的な空間密度を示している。ダスト吹き込みによって平均的なダストの発生量は増加するが、図よりわかるように、2次ダストの発生量は電気炉の操業中のアクションや炉内スクラップの挙動によって大きく変化している。

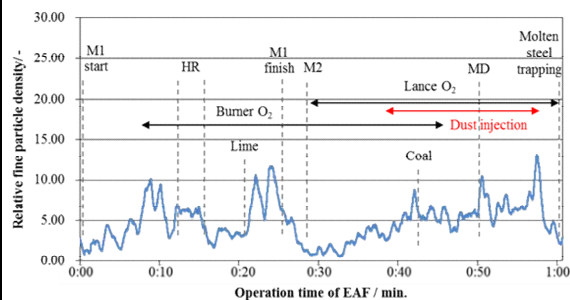
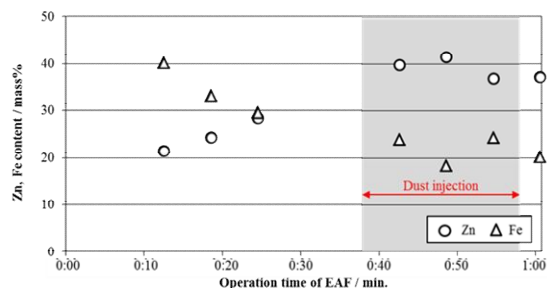


図1 操業時期とダスト発生量の関係

図2は、ダスト吹き込みを行った場合と行わなかった場合について、操業時期とダスト中の亜鉛及び鉄濃度の関係の一例を示したものである。ダスト吹き込みによって、亜鉛濃度は通常濃度の20%前後よりかなり上昇していることがわかる。一方、鉄濃度は通常のが30~40%より10%ほど低下している。これは、吹き込んだダスト中の亜鉛成分は蒸

発生し2次ダストに移行する一方、鉄成分に関しては蒸発せず、そのままスラグまたは溶鋼中へ移行したためであると考えられた。これらの結果から、ダスト吹き込みによって亜鉛濃度が上昇したダストを選択的に捕集する事で、ダストの品質を大きく向上させる事が



可能であるという事が分かった。

図2 操業時期とダスト中の亜鉛及び鉄濃度の関係

操業時期とダスト中の亜鉛濃度と亜鉛の存在形態比率の関係を、ダストモニターのシグナル強度(ダスト発生量)を図3に合わせ示す。亜鉛濃度が高くなっている時期、つまりダストの吹き込みを行っている時期において、ZnOの存在比率が上昇している事がわかる。このことは、ダスト吹き込みによって難溶性、難還元性のジंकフェライトの存在割合を大幅に低減できる可能性が高いことを示しており、ダストからの亜鉛回収にとって有利である。

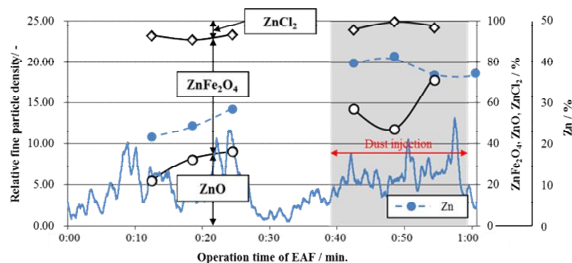


図3 電炉操業中の2次ダストの発生量及び2次ダスト中の亜鉛の関係

ダスト吹き込みによるダストの総括物質バランスを図4に示す。この図から、一般的に吹き込んだダストの約65%は、ミネラル分としてスラグ相へ入り、約30%が二次ダストとして捕集されていることが見て取れる。この結果に基づけば、ダストの吹き込みを行わない通常操業時の平均的なダスト発生量原単位を16.3kg/t-steel、ダストの吹き込み原単位を5.09kg/t-steelとすると、ダスト吹き込み時における二次ダストの発生量は $16.3 + 0.312 \times 5.09 = 17.9\text{kg/t-steel}$ 、トータルのダスト発生削減量は、 $17.9 - 5.09 = 12.8$ となり、1操業当り3.5kg/t-steel(削減率21.5%)と推計出来る。これは電気炉メーカーにとって、ダスト処理費の大幅削減につな

がり、非常に有効な技術であることが確認できた。

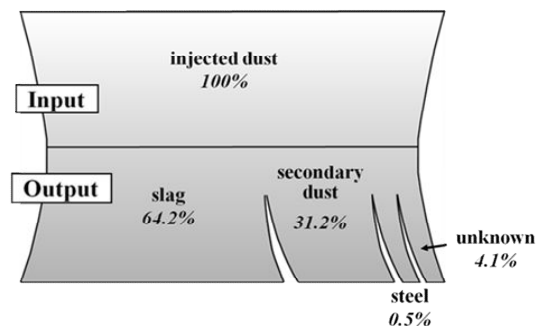


図4 ダスト吹き込み時の物質バランス

(2) ダスト吹き込みにおける反応機構

実際の電炉操業現場で得られた結果に基づき、ダストと溶鋼あるいは溶融スラグとの反応機構を解明するために、ラボスケールでのダスト吹き込み実験を行った。結果の一例として、溶鋼中へのダスト吹き込みによって発生した2次ダスト中の亜鉛と鉄濃度、および亜鉛の形態別存在比の経時変化を図5に示す。図から見て取れるように、亜鉛は2次ダスト中に明らかに濃化しており、本実験条件においては、約50%前後という非常に高い濃度を得ることが出来た。一方、鉄は明瞭に減少しており、ほぼ0%まで低下した。また亜鉛の形態について見てみると、ほぼ全量がZnOであり、ジंकフェライト ZnFe_2O_4 や ZnCl_2 はほとんど確認できなかった。溶鋼表面に FeO-CaO-SiO_2 系スラグを保持し、そのスラグ相にダストを吹き込んだ場合も、基本的に得られた結果は同一であった。

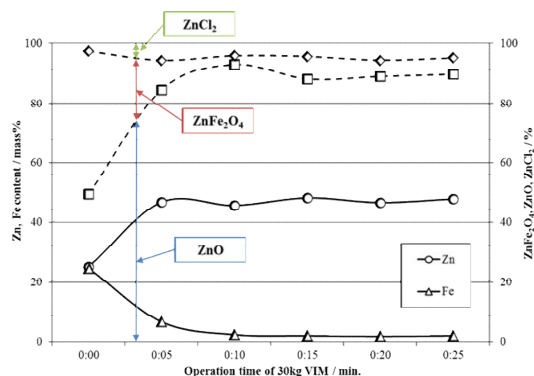


図5 ダスト吹き込みラボ実験結果

以上の結果から、溶鋼中あるいは溶融スラグ中に吹き込んだ場合の2次ダストの生成機構としては、以下の二通りが考えられる。

吹き込みダストが溶鋼表面に接触する事で、 ZnFe_2O_4 が熱分解を起こしてZnOが生成する反応

吹き込みダストが溶鋼表面に接触する事で、溶鋼またはスラグ中のFeが還元剤として働き、 Zn(g) が生成した後に再酸化され、ZnOが生成する反応

$ZnFe_2O_4(s)+2Fe(l)=Zn(g)+4FeO(l)$ [1]
 溶鋼にダストを吹き込んだ場合は、上記の(2)の機構が支配的になる。溶融スラグにダストを吹き込んだ場合、高温ではスラグ中のFeOも還元材として作用するが、スラグ中のFeO濃度による2次ダスト組成の変化は明瞭には見られなかったため、その寄与は比べて小さいものと推測された。

$ZnFe_2O_4(s)+2FeO(l)=Zn(g)+2Fe_2O_3(l)$ [2]
 亜鉛以外の成分についても、2次ダスト中の存在形態分析を行った。中でもハロゲン類は、後段のダストからの亜鉛回収において重要な影響を与えることから、特にフッ素について化学的存在状態を分析した。詳細は省略するが、2次ダスト中でフッ素は多くの場合、非常に安定なCaF₂として存在していることがわかった。そのため、湿式法にせよ、乾式法にせよ、2次ダストからのフッ素の除去は簡単ではなく、ダスト吹込みにおける欠点のひとつであると言わざるを得ない。

(3) 2次ダストの石灰処理と亜鉛回収

ダスト吹込みを行った現場電炉操業で得られた2次ダストに石灰処理を施した。石灰処理後のダストには、ジンクフェライトや鉛、ハロゲンは含まれず、基本的にZnOとカルシウムフェライトCa₂Fe₂O₅に若干のミネラル分が含まれた酸化物混合物に転化することができた。ダスト中の亜鉛をハロゲンフリーのZnOにできるということは、後段の処理法の選択肢が大幅に広がることになる。

図6は、石灰処理後の2次ダストをNaOH溶液で浸出させた結果である。亜鉛はZnFe₂O₄ではなくZnOであるため、容易に全ての亜鉛を浸出させることができた。他方、NaOH溶液にはCa₂Fe₂O₅は溶解せず、これを鉄源として回収利用することができる。

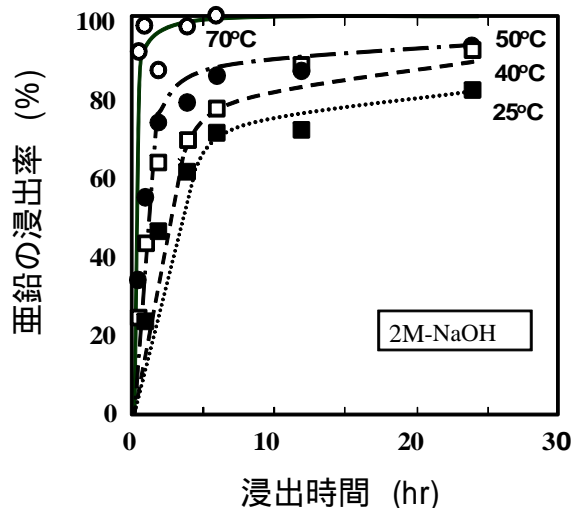


図6 石灰処理した2次ダストからNaOH溶液への亜鉛の浸出挙動

ダストからの亜鉛の浸出溶媒を塩化アンモニウムNH₄Clの水溶液としても、ほぼ全ての亜鉛を迅速に浸出させることができた。し

かしながら、塩化アンモニウム溶液のpHはNaOHより低く、ほぼ中性領域に近いため、カルシウムフェライトが10%ほど溶解した。石灰処理法では、カルシウムフェライトを鉄源として回収できるところにメリットがあるため、溶解ロスがデメリットとなる。そのため、石灰処理ダストの湿式処理の場合には、溶媒はNaOHの方が好ましいと結論された。なお、石灰処理ダストの湿式処理実験結果については、成果論文2、3として公表済みであり、詳細はそちらを参照して頂きたい。

(4) ダストメイキングテクノロジーについての検討

本研究では、電炉へのダスト吹込みによるダストのオンサイト改質と、発生した2次ダストの組み合わせで、従来法よりエネルギー的、コスト的に有利なダスト処理法について検討した。亜鉛回収という観点のみからでは、ダスト吹込みと石灰処理の組み合わせは、高い亜鉛回収率を達成でき、優れたプロセスであると結論できた。

一方、現状の電炉ダスト処理では、ダスト中の鉄分はほとんど有効に回収されておらず、現状での一般的プロセスであるWaelzキルンの処理残渣であるクリンカーを典型例として、副生物の付加価値化が重要な技術課題である。Waelzキルンクリンカーの鉄再資源化を困難にしている要因は、クリンカー中の残留亜鉛、高硫黄濃度および鉄濃度の低さの3点が主であり、クリンカー中の残留亜鉛の低減がひとつのボトルネックになることが指摘された。この課題については、本研究の実施過程で、電炉ダストの石灰処理工程において、残渣中の残留亜鉛をほぼトレースに出来る条件を見出した。また、その基本メカニズムをラボ実験で確認することができた。本件は、特許出願中のために詳細を示すことはできないが、クリンカーを鉄資源化できる可能性が示されたインパクトは小さくなく、PCT出願を予定している。PCT出願後は、速やかに国際会議等で発表し、論文化する計画である。

また、本研究では、研究結果を総括し、中間処理製品である粗酸化亜鉛の品位向上法およびトータルのプロセスマッチングに関する技術的検討を行った。2次ダストの処理技術として石灰添加法が成立した場合を仮定し、トータルのダスト処理コストを電炉へのダストインジェクションによる変動パラメーター(トータル発生量、組成(亜鉛、鉄、ハロゲン)、ダスト処理・スラグ処理単価、輸送、副原料等)の関数としてモデル化した。その結果、特許出願中の方法が有効に機能し、クリンカーを鉄原料として高炉メーカーに提供可能になるとすれば、ダストの電炉インジェクション量には最適値が存在することがわかった。すなわち、ダスト吹き込み量を増加させると、2次ダスト中の亜鉛濃度は上昇するものの、鉄濃度は減少するので、一定量以上のダストを吹き込むと、鉄ロスによる

コストデメリットが生じる。このことから、電炉へのダスト吹込みは亜鉛濃度を高め、トータル発生量を減少させるという観点からは非常に有効な技術であるが、鉄の再資源化を含めたトータルコストの観点に立つと、最適の吹込み量を設定すべきと結論された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. Takahiro Miki, Romchat Chairaksa-Fujimoto, Katsuya Maruyama, Tetsuya Nagasaka: Hydrometallurgical Extraction of Zinc from CaO Treated EAF Dust in Ammonium Chloride Solution, Journal of Hazardous Materials, Vol.302 (2016), pp.90-96. (査読有)
2. Romchat Chairaksa Fujimoto, Katsuya Maruyama, Takahiro Miki and Tetsuya Nagasaka: Hydrometallurgical Extraction of Zinc from CaO Treated EAF Dust in Sodium Hydroxide Solution, Hydrometallurgy, Vol.159 (2016), pp.120-125. (査読有)
3. Romchat Chairaksa Fujimoto, Yosuke Inoue, Naoyoshi Umeda, Satoshi Itoh and Tetsuya Nagasaka: New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol.22 (2015), pp 788-797. (査読有)

[学会発表](計4件)

1. T. Nagasaka: Extremely Big Possibility of Steel Industry for Conservation and Recycling of Some Critical Elements, International Conference on Advanced Materials IUMRS-ICAM 2015, Jeju, Korea, (2015. 10.28) Keynote Lecture
2. 金森 毅・藤本ロムチャット・長坂徹也: 石灰処理電気炉ダストの還元過程における相関係、日本鉄鋼協会第170回秋季講演大会、九州大学(福岡) (2015. 9.16)
3. R. Chairaksa-Fujimoto and T. Nagasaka: New Approach to Recover Metallic Zinc from EAF Dust by CaO Treatment, European Metallurgical Conference Lead&Zinc 2015, Dusseldorf, Germany, (2015. 6.17)
4. R. Chairaksa, K. Maruyama, T. Miki, T. Nagasaka: Application of a Hydrometallurgical Process to Recover Zinc from CaO Treated EAF Dust, 7th International Symposium Hydro-metallurgy, Victoria, BC, Canada,

(2014. 6.24).

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 電気炉製鋼ダスト等の亜鉛含有ダストからの亜鉛回収方法

発明者: 長坂徹也、山口一良、水野 等、小出俊介、佐藤 崇

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-090336

出願年月日: 2016年4月28日

国内外の別: 国内(PCT出願準備中)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等: なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

長坂 徹也 (NAGASAKA, Tetsuya)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30180467

(2)研究分担者

三木 貴博 (MIKI, Takahiro)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30312606

(3)研究分担者

松八重 一代 (MATSUBAE, Kazuyo)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50374997

(4)研究分担者

平木 岳人 (HIRAKI, Taekhito)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60550069