AODダストの電炉リサイクル

新貝 元^{*1}，津野雅英^{*1}，本庄則夫^{*1}，迫間保弘^{*1}，坂田雅史^{*2}

AOD Dust Melting in Arc Furnace

Motoshi Sinkai, Masahide Tsuno, Norio Honjo, Yasuhiro Hazama and Masashi Sakata

Synopsis

Recently it is very important to decrease the amount of wastes such as slag, used-refractories and dust in steelmaking industries. As for the slag and used-refractories, several technologies have been developed to utilize them as flux, road base material, and recycle brick materials etc. On the other hand, dust is not used profitably and new technology to recycle dust is strongly desired. Daido Steel has developed a new dust recycling process especially for AOD dust in EAF operation. "Therstir", which is the mixture of dust and Al-dross (waste of Aluminum refining process) with waste oil, make it possible to recover the valuable elements such as Ni and Cr in EAF melting, with heat advantage in thermite reaction.

In this paper, the outline and the results of this new dust recycling process are reported.

1. 緒言

21世紀に向けて、すべての製造業に要求される技術開発の一つに、廃棄物の発生抑制とリサイクル技術の確立が挙げられる。電炉製鋼プロセスの中では、廃レンガ、スラグ、ダストなどが廃棄物にあたり、当社においても造滓材やEBT詰砂として廃レンガを活用したり、路盤材や造滓材としてスラグを再利用している¹⁾。

一方、ダストについては一部社外にて再溶解しベースメタルとして活用しているがほとんど無害化処理後埋立しているのが現状である。最近、製鋼プロセスにおける廃棄物であるダストと、非鉄の廃棄物であるAlドロスを混練し溶解促進を図った活用法が考案され、そのテルミ

ット反応による発熱はエネルギーロス無しにリサイクルが図れる可能性を秘めている。

そこで、Ni、Crなどの有価金属を含むAODダストについて上記方案を実操業へ適用すべく基礎調査および溶解テストを実施した。

本報告では、まず基礎実験として誘導炉を用いた溶解でのダスト/Alドロス最適配合比の決定と、知多工場70t電気炉における溶解テスト結果について述べる。

2. 廃棄物発生状況

Fig.1, 2, 3に社内廃棄物発生状況、処理費用、リサイクル率を示す(1995年度実績)。

廃棄物は月間約35000t発生しており、その内ダストは

1997年8月18日受付

* 1 大同特殊鋼(株) 知多工場 (Chita Plant, Daido Steel Co., Ltd.), * 2 大同特殊鋼(株) 技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

Fig. 2. Disposal cost.

Fig. 3. Recycle ratio of wastes.

8%(2800t/月)を占めている。一方、廃棄物処理費は、ダスト処理が28%となりダスト処理費の低減は当社としても大きな課題となっている。その一因としては、スラグは路盤材、廃レンガは再生レンガ、EBT詰砂、造滓材としてリサイクル利用が進んでいるのに対し、ダストはリサイクル率が3%と低位であり、ほぼ全量が無害化処理後埋立処理を実施していることが挙げられる。

【3. 新ダストリサイクルプロセス】

Fig.4に従来方法および新ダストリサイクルプロセスの処理フローを示す。

Fig. 4. Dust recycle process.

ダスト処理方法には従来から廃硫酸で無害化処理をした後埋め立て地に投棄する方法、あるいは一部有価金属を含むダストについては再溶解により合金化しアーク炉で溶解処理する方法などがあるが、投棄の場合コスト的には現状最も安価な処理方法ではあるが投棄場所の枯渇やそれに伴う将来投棄コストの上昇が懸念され、有価金属のロスという点でも問題がある。一方、再溶解法については有価金属が回収できるメリットはあるが大規模な処理設備が必要であることや、成分調整のための合金や副資材、再溶解を行うためエネルギーが必要であるため処理コストが高いといった問題があり、いずれの場合においても発生するダストを処理する方法としてベストではなく新しいダスト処理プロセスの開発が望まれていた。

今回大同特殊鋼で採用した新ダストリサイクルプロセスは、従来の再溶解処理と比較してブリケット形成や再溶解工程を必要とせず、ダストとAlドロスの混練工程によりダスト/Alドロス混合物(名称:テルスター)を作製するだけでダスト処理が可能であり、必要設備もミキサーのみと小規模でシンプルな処理プロセスである。また、製鋼ダスト、Al精錬時のスラグであるAlドロス、廃油の3種の廃棄物の組み合わせでリサイクル処理でき、ダスト還元の際のテルミット反応の発熱利用によりエネルギー効率が高い点も特徴である。

この新ダストリサイクルプロセスを当社70t電気炉溶

- 解に適用し、有価金属およびテルミット反応熱を効率良く回収するために以下の点に課題を置き開発を行った。
- (1)ダスト/Aiドロス混合物(名称：テルスター)の基礎的物性の確認
 - (2)ダスト/Aiドロスの混合比率
 - (3)電気炉操業への影響

4．ダスト性状

4．1 ダスト成分

Table 1に当社知多工場内で発生するダストの主な成分を示す。従来、この内AODから発生するSUSダストの

Facilities	(t/M)	T-Fe	NiO	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	Zn	Others
AOD	100	27.2	2.5	11.3	5.5	26.7	1.9	2.4	1.0	9.8
Furnace D (SUS)	350	30.3	1.7	11.8	3.6	7.0	7.2	3.2	8.0	14.2
Other Furnace	1300	36.3	-	0.7	3.8	4.2	2.7	1.6	20.1	15.0
Ladle	300	25.5	-	0.7	8.9	17.0	6.7	12.1	1.6	16.6
Shop	200	36.4	-	0.8	3.3	5.2	4.3	3.0	12.5	18.9

みを社外にて再溶解を実施し、ベースメタルとして購入してリサイクルを実施しているが、それ以外は社内外での埋立処理をしている。ここで、リサイクル用のダストとして、Ni、Crなどの有価金属を比較的多く含有するAODから発生するSUSダストを選択し、試験を行うこととした。AODダストはダストのEAFへのリサイクル時に白煙発生で問題となるZnOを含まないのも今回の選定理由である。

4．2 リサイクル用試料の作製方法

リサイクル用の試料(テルスター)は当所AODダストをFig.5に示す処理フローで作製した。

すなわち原料ホッパーにダストとAiドロスを層状装入し、これをスクリーコンベアにてミキサーへ投入し、適量の重油を加えながら混練することでダスト/Aiドロス均一混合材を作製する。ダスト/Aiドロスの混合比は、原料ホッパー装入時の調整で変更可能である。

4．3 EDX分析、SEM観察結果

テルスター粒子表面のEDX分析結果をFig.6、AODダストおよびテルスターのSEM写真をFig.7、および8に示す。

Fig. 7. Observation result of AOD Dust.

EDX分析結果では、テルスター粒子表面からAODダストに含有されるNi、Cr、Fe、Mn、Ca成分のみが検出され、添加したAl成分が検出されなかった。SEM写真から、ダストの形状は直径1μm程度の非常に微細な粒子で構成されていることが分かる。一方、テルスター粒子は混練過程によりダスト、Aiドロスが凝集し100μm程度にまで粗大化していることが分かり、この粒子の粗大

Fig. 8. Observation results of Therstir.

化によりダストの飛散防止が図れるものと考えられる。また、EDX結果、SEM観察結果からテルスター粒子はAlドロス粒子の表面に微細なダスト粒子が付着して形成しており、ダスト-Al間の反応促進効果が期待できる。

5．基礎テスト

5．1 テスト方法

ダスト/Alドロス最適混合比決定のため、当社技術開発研究所プロセス研究室の50kg大気誘導炉を用いテルスター溶解テストを実施した。溶解方法はFig.9に示す通り50kg IF

Fig. 9. Melting process.

り、まず50kgの溶鋼(Table 2 , 0.9C - 0.3Si - 0.8Mn)を

	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr
(mass%)	.90	.80	.30	.002	.003	<.01	<.01	<.01

1600 で10分間保持した後、テルスターと造滓材を添加し20分後に出鋼した。添加前および出鋼後の溶鋼とスラグ分析を実施し、投入ダスト中のメタル回収量を評価した。ここで、テルスターの混合比はTable 3に示す4水準

	AODダスト	Alドロス	Al/Al*
Case 1	100	0	0
Case 2	70	30	0.67
Case 3	60	40	1.05
Case 4	50	50	1.57

で1200g添加、造滓材としては、無、および塩基度= 0.8 , 1.3 , 1.8の4水準で1300gの定量添加とした。

テスト条件をTable 4に示す。ダスト/Alドロス = 2/1

	Flux Basicity			
	0	0.8	1.3	1.8
Case 1				
Case 2				
Case 3				
Case 4				

のほぼ化学量論比通りの一定配合の時のダスト還元およびスラグ塩基度の影響調査、ダスト還元に必要なAl純分(配合比)を変化させた時のAlの有価金属(Ni , Cr , Fe)還元寄与率の2点の調査を行った。

5．2 テスト結果

Fig.10に出鋼後のスラグ塩基度と、ダスト中の有価金属(Ni , Cr , Fe)の回収率を示す。

Fig. 10. Relation between C+M/S+A and reduction ratio.

スラグ塩基度は、ダスト/Alドロス混練後(テルスター)の塩基度が0.53であるために1200g(24kg/溶鋼t)添加により0.2~0.3程度低下した。また、塩基度が上昇するに従いメタル回収率も向上し、塩基度が0.8を越えると80~100%のほぼ一定値を示した。この結果より、ダスト中のメタル回収率向上のためには、スラグ中の塩基度を一定以上に確保する必要があることが確認された。

Fig.11に添加造滓材塩基度1.3の同一条件下でAl/Al*の比を変化させた場合のFe, Crの回収率を示す。

Alの添加量をAl/Al*の指標(Al*:ダスト中金属酸化物を100%還元するのに必要なAl量)で整理すると、Al/Al* = 0の場合でも溶鋼中のSiによる還元でFeは100%近い回収率を示すがCrは65%程度までしか回収できない。Crの回収率はAl/Al*>1の場合に約80%となりほぼ一定値を示すことがわかる。このことから、Fe, Crともに十分な回収率

を得るためには Al/Al^* 1が必要であることが確認された。

Fig.12にAl添加量による元素別還元反応内訳を示す。

Fig. 12. Ratio of deoxidation element from dust and

Al添加量が不足すると、鋼中[Si]がダスト還元働き、また過剰添加の場合はスラグからの SiO_2 還元により、鋼中[Si]の昇が起る。したがって、添加Alがダスト還元にも最も有効に働くのは $Al/Al^*=1$ の時、つまり化学量論配合の時である。また、Al添加量により鋼中[Si]のコントロールが必要になることから、Al添加量は化学量論配合が最も良好であると考えられる。

6．実炉テスト

6．1 溶解テスト方法

前述した基礎テスト結果に基づき当社80t電気炉にて実炉溶解テストを実施した。テスト条件をTable 5に示す。テストはSUS304にて行い、ダストとAlドロスの配合比は有価金属の還元率、[Si]コントロールを考慮し、化学量論比配合(ダスト:Alドロス=2:1)とした。テル

Heat Size	80t/heat
Steel Grade	SUS 304
Mixing Ratio	ADO Dust : Al Dross = 2 : 1
Weight of Therstir	0~2t/heat
Slag Basicity	0.8~1.1

スターは1tずつフレコンに詰め、初装スクラップ、CaOと共に装入用バスケット内へ入れ、1ch当り0~2t炉内へ投入した。なお、フレコンの投入位置は電極折損、ダスト飛散を防止するためにバスケット中間とし、上下からスクラップにはさまれる様に装入した。溶解はFig.13に示すように初装溶解でダストが投入される以外は通常の

ステンレス溶解と同様に行い、ダスト配合による電力原単位、歩留への影響について調査した。また、実炉においてもスラグ塩基度の有価金属回収率への影響を調査するためにCaO投入量の増減により塩基度を0.8から1.1へ変化させテストを行った。

6．2 テスト結果

6．2．1 電気炉の操業状況

初装スクラップと共にダストを炉内へ投入し、溶解を行ったところ、溶解中の白煙、突沸、スラグ流出などはなく通常と同様の操業が行えた。また、通電不良やアーク切れも無く、アーク炉内でのダスト溶解に操業上の問題が無いことが確認された。

また、Fig.14にテルスター添加に伴う電炉歩留変化を示す。

電炉歩留はテルスター添加に伴い上昇傾向が見られ、ダスト中からの有価金属回収が起こっているものと考えられる。

6．2．2 有価金属回収率

Fig.15、および16にスラグ塩基度とFe、Ni、Cr回収率の関係を示す。

Fe、Niの回収率はスラグ塩基度0.8~1.1の範囲で、バラツキはあるものの回収率と塩基度には相関は見られず、80~100%の回収率となり、ダスト中から十分な回

Fig. 14. Relation between AOD dust and yield.

Fig. 15. Relation between C+M/S+A and Fe, Ni reduction

Fig. 16. Relation between C+M/S+A and Cr reduction

収が可能であることが分かった。

一方Crについては予備テスト結果と同様に、スラグ塩基度が高いほど回収率は増加する傾向を示し、塩基度0.9以上で80～100%の回収率となった。

6.2.3 熱収支および電力原単位変化

化学量論比配合、塩基度確保のためのCaO増量を行った場合の熱収支を以下の4項目について計算を行った。

電気炉でダスト溶解を行った場合の電力原単位への影響は次式で示される。

$$\times P(\text{kwh/t}) = (H_A + H_B + H_C + H_D) / 3600$$

テルミット反応(ダスト還元とAl酸化)²⁾

$$H_A(\text{kJ/溶鋼t}) = (X_n W_D / N_n \times H_n)$$

$$\text{NiO} = \text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \quad H_1 = 236.5(\text{kJ/mol})$$

$$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Cr} + 3/4\text{O}_2 \quad H_2 = 557.2(\text{kJ/mol})$$

$$1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe} + 3/4\text{O}_2 \quad H_3 = 408.6(\text{kJ/mol})$$

$$\text{Al} + 3/4\text{O}_2 = 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \quad H_4 = -846.8(\text{kJ/mol})$$

$$\text{ダスト溶解のための熱: } H_B(\text{kJ/溶鋼t}) = W_D \times C_p \times T$$

$$\text{Alドロスの溶解熱: } H_C(\text{kJ/溶鋼t}) = W_{\text{Almix30}} \times C_p \times T$$

$$\text{増加CaO溶解のための熱: } H_D(\text{kJ/溶鋼t}) = W_{\text{CaO}} \times C_p \times T$$

W_D :ダスト量(kg/溶鋼t) W_{Almix30} :Alドロス量(kg/溶鋼t)

W_{CaO} :増量CaO(kg/溶鋼t)

H_n :反応熱(kJ/mol) N_n :分子量

T :温度変化() X_n :ダスト中含有率

:着熱効率(ここでは0.5とした) C_p :比熱(kJ/kg·)

熱収支計算結果をTable 6に示す。

テルスター添加による熱収支計算結果では、テルミット反応による発熱があるもののダスト、Alドロス、CaOの溶解熱が大きく総計では13.04MJ/tの熱補償が必要となり、電力原単位の悪化が予想される。

Fig.17に電力原単位変化を示す。テルスター添加による電力原単位の悪化が確認され、計算結果と同様の傾向を示した。

7. 結 言

電気炉においてAODダストをリサイクルするためにダストとAlドロスの混合比、スラグ塩基度、電気炉操業への影響について調査した。その結果、Alドロスを化学量論量混合し、電気炉スラグ塩基度を0.9以上に保つことでダスト中有価金属を効率良く回収できることが確認された。

Table 6. Example of heat balance calculation.

			Weight of Dust		8.34(Kg/t)
			Weight of Al-Dross		4.16(Kg/t)
			Weight of CaO		2.5(Kg/t)
			Reaction Heat (KJ/Kg)	Reaction weight (KJ/Kg)	Heat balance (MJ/t)
Added Therstir = 1(t)	NiO	Ni	3153.3	0.21	0.66
	Cr ₂ O ₃	Cr	7331.5	0.94	6.91
	Fe ₂ O ₃	Fe	5107.5	3.24	16.57
Oxidation Heat of Al	Al	Al ₂ O ₃	-31363.0	1.32	-41.25
Sensible Heat of Dust			2011.2	8.34	16.77
Sensible Heat of Al-Dross			2011.2	4.16	8.37
Sensible Heat of added CaO			2011.2	2.5	5.03
Total					13.04
Change of Electricity (KWH/t)			=50%		+7.24

Fig. 17. Relation between AOD dust and power consumption.

(文 献)

- 1) 中坪修一，天野 肇，立石 亨，新貝 元：ふえらむ，1(1996)，367
- 2) E. T. Turkdogen: Physical Chemistry of High Temperature Technology,(1980)，5
- 3) E. Radha Krishnan et. al.: Proc. Electr. Furn. Conf., 44 (1986) 355
- 4) 長坂徹也：まてりあ，35(1996)，1307