解説

Review

ゼロエミッションに対する大同特殊鋼(株)の取り組み

早川静則^{*1}, 立石 亨^{*1}, 正木儀憲^{*2}, 渡辺俊樹^{*2}

Measures of Zero-Emission in Daido Steel

Shizunori Hayakawa, Toru Tateishi, Yoshinori Masaki, and Toshiki Watanabe

Synopsis

Global environment preservation is vital for mankind to enjoy a healthy and comfortable life. While environment problems such as global warming, together with ever diminishing resources and energy are even more serious, the most significant challenge for all humanity now is to protect our precious global environment. To achieve this, every individual must consider "what one can do for the sake of the earth" and together we must strive to construct a recycling-oriented society that minimizes emission and waste. In manufacturing industries, various efforts have been aiming for "Zero Emission" factory. Daido Steel has developed several recycle technologies to utilize wastes e.g. slag, dust, used refractories and others.

In this paper, we have established some know how concerning several waste recycle technologies.

1. はじめに

人類が健康で豊かな生活を享受し、持続的に発展していくためには、地球環境の保全は我々に課せられた最重要課題である。そのため、一人ひとりが「地球のために出来ること」を考え、環境保全と調和した持続可能な経済発展を目指さなければならない。そして、大同特殊鋼(株)（以下、当社）の事業活動において環境問題への対応を最重要課題の一つと位置づけ、全社を挙げて環境の保全、さらには、より良い環境の創造へ向かって日々努力している。

近年、廃棄物がもたらす環境問題を解決するため、循環型社会の構築に向けた取り組みが盛んに行われている。循環型社会の構築を実現するためには、ゼロエミッション（廃棄物ゼロ）、リデュース・リサイクル・リユース、物質循環の確保と有害物質の環境中への放出、蓄積の抑制等があり、これらの環境保全技術の開発が重要かつ必要とされる。

また、廃棄物や資源枯渇等の環境問題は、今までの大量生産、大量消費、大量廃棄型の経済活動がもたらした結果と言える。これは廃棄物の急激な増大と多様化に伴い『埋立処分場の枯渇』という廃棄物の管理能力や管理容量の限界に達していることが原因となっている。それを解決する

ために、リサイクルを中心とする再資源化、減容化などの廃棄物削減対策や、有害物の無害化処理技術による管理型埋立への処理条件緩和等の処置が必要になってくる。

今後、循環型社会を構築していくために、ゼロエミッションは、正面から取り組み早急に解決しなければならない最も重要なテーマの一つである。当社においてもこの問題を長年本格的に取り組み、様々な廃棄物のリサイクル、リユース、リデュースの技術開発を進めており、ゼロエミッションに向けて活動を実施している。

2. 当社の現状

当社の事業活動によって発生する廃棄物の発生量と種類を Fig.1 に、また、マテリアルフローを Fig.2 に示す。廃棄物の種類には、製鋼スラグ・スケール・製鋼ダスト・スラッジ・廃レンガ等であり、その発生量は年間約 39 万 t である。廃棄物の構成比率は、製鋼スラグが全体の 5 割近くを占めており、スケールが約 3 割、製鋼ダストが約 1 割である。そして残りの約 1 割がスラッジ、廃レンガ、その他の構成となっている。

今までに廃棄物低減を目的とし、社内・社外に関わらず様々なリサイクル技術開発を行ってきた結果、現在のところ廃棄物の約 87% の有効活用が可能となっている。ここ

2002 年 11 月 12 日受付

* 1 大同特殊鋼(株) 環境エネルギー部 (Environment & Energy Control Dept., Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株) 知多工場 (Chita Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

ではその代表的な有効活用等の対策事例について紹介する。

Fig.1. Breakdown of by-products.

3. ゼロエミッションへの取り組み

3.1 製鋼スラグ

製鋼スラグには、大きく分類して酸化スラグと還元スラグの2種類がある。酸化スラグとは、電気炉で鉄スクラップを溶解する際にリンなどの不純物を除く酸化精錬時に発生するスラグのことである。一方、還元スラグとは、取鍋精錬炉（LF）等で硫黄などの不純物を除く還元精錬時に発生するスラグのことである。

スラグ路盤材製造の処理フローを Fig.3 に示す。路盤材を製造するためのスラグ処理工程は、そのスラグ特性から酸化スラグと還元スラグの2ラインに分かれている。流滓や冷却されたスラグは、粗破碎、細破碎をした後、酸化スラグは大気や蒸気エージングを実施し、還元スラグは蒸気

Fig.2. Process flow affecting the environment.

Fig.3. Process for recycling slag into base coarse material.

エージングを 12 日間実施する。その後、層状段積みとロストル混合により酸化スラグと還元スラグを一定の比率（酸化 70%：還元 30%）で混合し粒度調整をした後、路盤材として出荷している。

還元スラグは、塩基度が高く遊離石灰を含むため、この遊離石灰分に起因する膨張特性などの問題点がある。この特性はスラグ使用中に膨張を起こし、時には崩壊の原因となるため、利用率が最も低いレベルであった。この問題を解決するため蒸気エージング法を開発した。蒸気エージング設備の構造を Fig.4 に示す。

還元スラグをエージング設備内に積み上げ、表面をゴムシートで覆う。そして設備内に埋設してある配管から水蒸気を出し、水分と熱によってスラグの経時変化を促進させる方法である。この蒸気エージング法により、遊離石灰分の水和反応を強制的に完了させることで、還元スラグの最大の問題であった膨張特性を早期に低位安定化することが可能となり、路盤材としてリサイクルが可能となった。

そして、品質保証を確実にを行うため『蒸気膨張試験法』も併せて開発した。当社のスラグ路盤材にはすべてこの方式による品質管理を実施している。

また、新たな還元スラグの有効活用法を見い出すため、中部地区における産学共同（名大、大同工大、スラグ協会、電気炉製鋼会社 7 社、土木建築会社 2 社参画）研究会を発足した。そして、還元スラグの化学成分や粒度分布がポルトランドセメント（標準品）に近く、水和反応による水硬性を有していることから、土質改良用のセメントの代替材として活用可能かどうかの研究を行った。

室内試験結果は、被改良土（浚渫土）に還元スラグを混合することにより、一軸圧縮強度が増加し土質改良が可能であることが確認された。湿粉（還元スラグを防じんのため湿潤したもの）よりも乾粉（含水していないもの）の方が土質改良能力は大きく、被改良土に対し 20% 程度の乾粉を添加すると、セメント 3 ~ 5% 添加による改良方法と同等の一軸圧縮強度が得られた。

Fig.4. Steam aging system.

この室内試験のデータに基づき、現地での土壌改良試験を名古屋港西 5 区で実施した。その結果、浚渫土に還元スラグを混合する際の作業性は、乾粉、セメントは粉塵の発生があったものの、湿粉については粉塵の発生はなく良好であった。また、還元スラグの混合から転圧可能になるまでの日数は、湿粉の場合約 50 日であったが、乾粉は、混合の翌日には転圧が可能となった。また、盛土強度を示す一軸圧縮強度は、乾粉 20% または湿粉 30% を添加することで、セメント 5% 添加した盛土と同等の強度特性が得られることが確認された。

改良盛土における垂直方向の膨張・収縮については、一般の土にみられる乾燥収縮はあったものの、当初心配した膨張問題は発生しなかった。また、スラグからのアルカリの影響は、改良盛土の側方 30 cm 離れた土壌の pH が、盛土後約 1 年経過時点でも初期土壌と同等であるため、環境への影響は少なく問題無いことが確認された。

以上の結果から、還元スラグを浚渫土等の軟弱土や山土と混合することにより、土質改良が可能であり、この改良された土は盛土として有効活用できることが確認された。以上のリサイクル技術開発により、1995 年以降は年間約 20 万 t のスラグをリサイクルしている (Fig.5)。

3.2 スケール

スケールは、特殊鋼を加熱・圧延する際に、鋳・鋼片の表面の酸化層が剥がれ落ちたものである。主成分は酸化鉄であり一部のスケールは Ni、Cr などの有価金属を含有している (Table 1)。

Fig.5. Amount of recycled slag.

Table 1. Chemical composition of scale(%).

	Fe	Ni	Cr	Mn
Normal scale	76.4	0.1	0.4	0.5
SUS scale	63.0	1.0	2.6	0.9

従来は、一般鋼スケールは、高炉原料としてリサイクルする方法と直接電気炉に装入しリサイクルする方法の二種類がある。またステンレススケールは、Ni、Cr等の有価金属の含んでいるためステンレス溶解電気炉へリサイクルしている (Fig.6)。

しかし、ステンレススケールのリサイクルは、使用量に制限があり、更にリサイクルを拡大するためには操業の改善が必要であった。これはスケールの装入時にクラムシェル内に片寄ることにより電気炉内に溶け残りが発生し、能率の悪化やボイリングの原因になるためである。そこで、スケール投入方法とクラムシェル台車の可動化を行い、電気炉内への均一装入を可能にした。その結果、操業上の問題はなくなり、ステンレススケールの使用量を大幅に増加できる様になり、より資源の有効活用を進めることができた。

3.3 製鋼ダスト

製鋼ダストとは電気炉や精錬炉から発生するばいじんを集塵機に捕集したときに出る粉状の廃棄物のことである。

化学成分については Table 2 に示すとおり、主成分は酸化鉄であり、スクラップ中に含まれている Zn や Ni、Cr などの様々な有価金属を含んでいるが、通常はリサイクルされることなく埋立処理をされていた。

当社では Zn を含有する一般ダストを処理する DSM プロセスと、Ni などの有価金属を含有しているステンレス精錬炉 (AOD) ダストを処理するテルスター法の 2 種類のダスト処理を実施しリサイクルを行っている。

DSM (DSM: Daido Special Method for Dust Slag Melting) プロセスは、ダストと還元スラグを同時処理できるプロセス

であり当社で開発した技術である。プロセスの基本的な考えは次の 2 点である。

粉体であるダストを重油・酸素バーナーの高温火炎中に噴射し、更に還元スラグを添加して (粉体は火炎中に噴射、塊状は炉頂投入) 混合熔融し、スラグ化することによって路盤材としてリサイクルする。

ダスト中に含まれる Zn、Pb 等を熔融中に揮発させ、集塵機により 2 次ダストとして回収する。2 次ダスト中には Zn、Pb などが濃縮されており Zn、Pb 原料としてリサイクルする。

Fig.7 に DSM 設備概要を示す。ダスト、スラグの代表的化学成分値を Table 3 に、また、DSM 設備仕様を Table 4 に示し、DSM 操業フローを Fig.8 に示す。操業方法はバッチ処理であり、脱 Pb、脱 Zn を促進するため、出滓前

Fig.6. Scale recycle flow.

Table 2. Chemical composition of dust(%).

	Steelmaking dust	AOD dust
T-Fe	36.3	27.2
NiO	-	2.5
CaO	4.8	26.7
SiO ₂	4.2	1.9
Al ₂ O ₃	1.7	-
Zn	18.1	1.0
Pb	2.4	-

Fig.7. Schematic outline of DSM.

Table 3. Chemical composition of dust and slag(%).

	T-Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Pb	Zn
Steelmaking dust	36.3	4.8	4.2	1.7	2.4	18.1
Reduced slag	0.9	47.8	21.8	11.2	0.01	0.02
DSM slag	40.1	17.8	10.2	-	< 0.02	2.1
DSM secondary dust	6.5	2.5	0.9	-	8.5	52.3

Table 4. Specification of DSM in Chita Plant.

DSM	Productive Capacity	3000 t/month (Dust : 2500 t/month)
	Melting rate	Max. 9 t/H
	Operation Temp .	1400 ~ 1500
Burner	Heavy Oil	Max. 1000 ・ /H
	Oxygen	Max. 2000 Nm ³ /H
	Thermal capacity	Max. 37700 MJ/H
	Flame Temp.	2800
Dust collector capacity		2270 Nm ³ /min(at 180)

Fig.8. Operation flow of DSM.

に攪拌時間を設けることとした。炉頂投入装置を設置し塊状還元スラグの溶融処理もできるようにした。塊状還元スラグ使用の場合は粉状と比較し燃料原単位が若干悪化することが確認されたが、これは粉と塊の着熱効率の差によるものである。この炉頂投入装置の設置によって塊状の種々廃棄物の溶融処理も可能になっている。

ダイオキシン類の挙動調査を行った結果、ダイオキシン類分解に極めて有効なプロセスであることも確認され、当初の目的であったゼロエミッションを目指すオンサイト処理設備としての機能を発揮している。処理コストは、96年の立上げ以降、種々の改善により、現在では埋立処理対比約8割のコストに低減できている。乾粉状ダストは問題なく処理できるが、集塵ダクト清掃時に発生する塊状や異物混入した湿ダストについては、粉体輸送によるバーナー火炎中噴射ができないため未処理のままであり今後の課題である。

一方、Fig.9にAODダストの各種処理フローの比較を示す。テルスター法とは、Al精錬工程で発生するAlドロスと工場内で発生する廃油、AODダストの3種類の副産物を活用し、ダスト中の有価金属であるNi、Crを還元回収する方法で、廃油をバインダーとしてAlドロスとAODダ

ストをミキサー内で混合したものを、電気炉へ直接投入しAlドロス中のAlのテルミット反応を利用して有価金属を還元し回収するリサイクル技術である。

この技術は、ブリケット成形や再溶解工程などの大掛かりな中間処理工程を必要とせず、小規模の混練設備のミキサーのみでダストの前処理が可能である点でも優れている。

有価金属の回収率は、Fe、Niは電気炉スラグ塩基度0.8～1.1の条件で80～100%になる。一方、Crは塩基度が高いほど回収率が増加し、塩基度0.9以上で70～90%となる。そのため塩基度の確保が重要なポイントである。現在、AODから発生するダストは、全量この方法にてリサイクルしており、有価金属の回収により大きなコスト改善効果を得ている。

3.4 スラッジ

廃酸中和処理や排水処理から発生するスラッジは、脱水機によって脱水処理されているが、水分含有量50～70%と多くの水分を含有している。そして従来ではその含水率の高いスラッジをそのまま埋立処理をしていた。

そこで、スラッジの大半が水であることに着目し、減量化対策として乾燥減量化をすることを検討した。乾燥後廃棄するため、乾燥する際にエネルギーを使うことは極力避け、安価に効率よく乾燥させる必要性があった。そのため、畜産業で利用されている天日乾燥装置(Fig.10)に着目し天日乾燥による減量化を試みた。テストをした結果、重量にして約40%の削減効果を確認し、この攪拌式天日乾燥機の導入により、スラッジ全体の約20%の重量削減となった。今後はこの乾燥により減量化したスラッジそのもののリサイクル方法について検討していきたい。

Fig.9. AOD dust recycle process.

Fig.11. Used bricks recycle flow.

Fig.10. View of stirring type solar dryer.

3.5 廃レンガ

廃レンガは、各種製造工程で使用している多種類の耐火物が、使用後に廃却されたものの総称であり多種多様のものが発生する（Fig.11）。

廃レンガのリサイクル方法を大別すると、廃レンガをそのまま用いる方法と、耐火物原料とする方法の2種類がある。廃レンガをそのまま用いるリサイクル例は、LF造滓材や電気炉造滓材への活用があり、耐火物原料とするリサイクル例は、電気炉レンガや不定形耐火物への再生化がある。

LF造滓材としての活用法を以下に紹介する。通常のLF精錬は、脱硫、脱酸、浮上介在物捕捉のために CaO 、 CaF_2 を添加し造滓を行っているが、その際、取鍋レンガの溶損（ MgO 溶出反応）抑制のためにわざと MgO を添加しており、 MgO 供給源として軽焼ドロマイトを使用している。

その、軽焼ドロマイトの代替品として、取鍋廃レンガ (MgO-C, Al_2O_3 -MgO-C) に着目した。取鍋廃レンガは軽焼ドロマイトと比較し CaO 含有率は 30% と低いが、MgO を約 60% 含み、塩基度低下を招く SiO_2 は 3.5% と少ない特徴がある。

実炉操業テストを行った結果、溶化性、脱硫速度等の精錬能力に遜色なく、溶鋼ポイリングもなく造滓材として十分適用可能であることを確認した。

また、軽焼ドロマイト対比 Al_2O_3 を含有しているため、添加量がある程度増やしても粘性上昇が少なく、脱硫能に悪化を及ぼさない。そのため付加効果として CaF_2 の添加量を抑制することができた。以上より、LF 造滓材の MgO 源として安定して活用することが可能となり、現在取鍋廃レンガ全量をリサイクルしている。

次に電気炉造滓材としての活用法を紹介する。ステンレス鋼の製造は電気炉で溶解後 AOD にて脱炭精錬を行っており、通常のステンレス鋼の電気炉溶解は、Cr 回収率向上のために造滓材として CaO を添加し塩基度を確保している。そこで CaO 代替造滓材として、AOD ベッセルに使用したドロマイト廃レンガに着目した。ドロマイト廃レンガは塩基度低下を招く SiO_2 をほとんど含まず、CaO を 45%、また MgO を 55% 含むため、電気炉耐火物の溶損抑制効果も期待できる。実炉操業テストを行った結果、溶鋼ポイリング等の問題も無く、造滓材として十分適用可能であり、Cr 回収率も通常操業とほぼ同様であることが確認できた。また、廃レンガ添加量がある値以上にすると耐火物からの MgO 溶出が抑制され、耐火物溶損抑制効果もあることも確認された。

次に耐火物原料へのリサイクル方法例として、電気炉レンガへの再生化を紹介する。廃レンガを造滓材としてリサイクルするだけでなく、より付加価値の高いものへ用途開

発を目指した。回収廃レンガを再生レンガ原料とするためには、付着しているスラグや地金等の不純物を極力除去する必要がある。電気炉の MgO-C、MgO 廃レンガは、スラグや地金等の付着が少なく選別も容易であることから、これを主原料に再生化し電気炉の比較的熱負荷の低い部位で用いることを検討した。

適用個所を限定して実炉試験を行った結果、新品レンガと比較し、溶損速度において大きな違いは見られず、ほぼ同等の耐食性があることを確認した。現在、再生レンガは電気炉アーチレンガへ適用しており、他の部位への拡大も検討している。

次に不定形耐火物（キャストブル、スタンプ材等）への再生化を紹介する。不定形耐火物は、その原料配合（化学成分、粒度、バインダー）の調整により、耐食性等の特性を得るため、廃レンガの成分調整ができれば不定形原料として用いる事は可能である。そして、不定形耐火物の使用頻度の高い取鍋にリサイクル品の適用を検討した。

MgO 系キャストブルにはタンディッシュ吹付材リバウンド品を、 Al_2O_3 系スタンプ材にはポーラスプラグ粉碎品を原料に配合した。事前に回転侵食試験を行い通常品と大きな差異が認められないことを確認の上、熱負荷の低い部位や耐用ネックとならない部位に適用し、安全性を考慮しつつ順次不定形品をリサイクル品に置換えていった。現在リサイクル品の使用比率は部位別に 50 ~ 100% に至っている。

以上のように、廃レンガの埋立量を減少するために様々なリサイクル技術の開発を行ってきた（Table 5）。その結果、廃レンガのリサイクル化に取り組む以前は、一部の廃レンガを耐火物メーカーの配合原料として利用している程度であったが、現在では約 80% のリサイクル率を実現するにまで至った。今後、選別不可能な混合廃レンガの

Table 5. Result of used-refractory application in Chita Plant.

	Material	Application
EAF	MgO-C brick	MgO-C reformed brick
	MgO brick	MgO reformed brick
	High- Al_2O_3 block	EBT stuff sand
Ladle RH AOD	MgO-C brick	Flux in LF
	Al_2O_3 -MgO-C brick	Flux in LF
	MgO-Cr $_2\text{O}_3$ brick	EBT stuff sand
	High- Al_2O_3 brick	EBT stuff sand
	Dolomite brick	Flux in EAF, Flux in LF Repair material for bottom in EAF
	Porous plug	Castable for ladle Castable for Tundish roof
	Sliding plate	Reformed sliding plate
Tundish	Spraying rebound	Stamping material for ladle

用途開発に取り組み,更なるリサイクル比率の向上に努めていきたい。

4. まとめ

1991年以降,廃レンガのリサイクルや製鋼スラグのリサイクル,製鋼ダストのリサイクルについて様々な技術開発,改善を行ってきた結果,当社のリサイクル率は87%にまで上昇した(Fig.12)。

副産物種類別のリサイクル率としては,製鋼スラグ,スケールについては95%以上,廃レンガは約80%,製鋼ダストは約70%のリサイクルを実施しているが,スラッジは,現在のところほとんど未活用の状態である(Fig.13)。また,廃棄物埋立量は,年間約6万t強であり,その半数が未活用のスラッジであり,残りがDSMで処理出来ない湿ダスト,選別不可能な廃レンガが占めている(Fig.14)。

今後リサイクル率を向上させ,ゼロエミッションを達成するためには,現在,埋立処理している中でも特に廃棄量が多い,酸洗や工場排水処理から発生するスラッジや塊状や異物混入の湿ダストの,有効活用・処理技術の開発が不可欠である。

また,これまでは廃棄物のリサイクル技術の開発がメインであったが,これからはリデュースやリユース技術にも取り組み,ゼロエミッションを目指した活動を展開していく所存である。

(参考資料)

- 1) 金川淳, 桑山忠: 電気製鋼, 68(1997), 261.
- 2) 新貝元, 津野雅英, 小川典宏: 電気製鋼, 68(1997), 295.
- 3) 新貝元, 津野雅英, 本庄則夫, 迫間保弘, 坂田雅史: 電気製鋼, 68(1997), 287.
- 4) 中坪修一, 天野肇, 立石亨, 新貝元: ふえらむ, 1(1996), 367.
- 5) 速石正和, 本庄則夫, 津野雅英, 新貝元: 電気製鋼, 70(1999), 173.
- 6) 小澤正俊, 早川静則, 岡本徹夫, 新貝元, 森健志: 電気製鋼, 70(1999), 119.
- 7) 速石正和, 岡本徹夫, 高橋元: 電気製鋼, 72(2001), 37.

Fig.12. Recycle ratio.

Fig.13. Recycle ratios of main by-products.

Fig.14. Breakdown of non-recycled by-products.