フェロニッケルスラグの利用方法*

村 井 浩 介**・山 室 昌 久**

Utilizations of Ferro-Nickel Slag

Khosuke MURAI and Yoshihisa YAMAMURO

1. は じ め に

二度にわたるオイルショックから立ち直る間もなく、続いてやってきた急激な円高で海外からの低価格フェロアロイ製品の輸入は勢いを増し、国内メーカーは新技術の開発、省エネルギー、省資源等による製造コストの低減に多大な努力を払っている。

当八戸製造所では、ロータリーキルン～電気炉を使用し、いわゆる ELKEM 方式によりフェロニッケルを製造しているが、鉬石の予備乾燥、培焼に多量の石炭および石油を使用し、さらに電気炉にて熔融還元にも多大な電力が消費される典型的なエネルギー多消費産業である。さて、上記製錬工程において生成される熔融スラグはニッケル 1 ton 当たり約 30 ton に達し、1,500～1,600°C と高温でその保有熱は 13×10^6 kcal と膨大な熱量となっている。このスラグの特徴を活かし有要資源としての利用法を開発し、さらに熱回収を実施していくことはフェロニッケルメーカーにとって、不可欠な問題となっている。現在までの種々の改良を加えながら、いくつかのスラグ処理方法を実施してきた。ここにその代表例を紹介する。

2. フェロニッケルスラグと従来法

2-1 フェロニッケルスラグ

フェロニッケル製錬の原料となる酸化ニッケル鉬石のニッケル含有率はわずかに 2.4～2.5% である。したがって、20% Fe-Ni の製造においてニッケル純分 1 ton 当たり約 40 ton の鉬石が使用される。このうち 5 ton は結晶水等の蒸発分としてとび、30 ton もの大量のスラグが生成される。この工程にて約 71×10.6 kcal もの熱量が使用され、1,550～1,600°C の高温熔融状態となっている。フェ

表-1 フェロニッケルスラグの組成例

(%)				
FeO	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
8.4	53.0	34.2	1.5	2.9

ロニッケルスラグの組成の一例を表-1に示す。組成は配合管理されているため安定したものである。電気炉よりのスラグタップは炉の容量に合わせて間欠的に 3～4 時間インターバルで 40～60 分の所要時間で実施され、その量は 1 タップ 100～200 ton となっている。

2-2 乾滓法

50 年台前半まで全てのスラグはこの方法で処理されていた。最も簡単な方法でタップ孔よりスラグ樋にてオープンピットに導き冷却する。後工程の運搬、ハンドリングを容易にするため薄く、細長く造成されたピットに流し込まれる。ピット造成、整理、積み込みは、すべてブルドーザーで行われる。したがって、広大な面積の処理場と高価なハンドリング費が必要となり、発塵により作業環境も悪い。

製品はオープンピット中での徐冷となるため、冷却速度が表皮部と内部で大きく異なり、ガラス質の硬い部分から完全に結晶化したものい部分までが生成する。したがって、ハンドリング中に崩壊してサイズは大塊より微粉までに渡り、利用先としては塊部を破碎整粒し路盤材、および MgO に着目して製鉄用原料に利用している。微粉が多いため骨材用には使用できず、大部分は埋め立て材として用いられていた。

2-3 水砕法

乾滓法の欠点を補うために開発された方法で、スラグ樋先端にて下部よりの高圧水で熔融スラグを吹き飛ばし、大量の水を張ったプールに流し込み急冷をする。省スペース、ハンドリング良化、発塵による作業環境の悪化防止は満たされるが、時により水蒸気爆発の危険が考えら

* 昭和63年11月16日本会第81回例会において発表

** 太平洋金属㈱八戸製造所
昭和63年10月3日受理

れる。製品は急冷によりほとんどがガラス質であり、利用先としては製鉄用原料が大部分であり、一部が SiO_2 に着目して肥料用に用いられている。非晶質であるため、反応性が残存するため骨材、細骨材としては用いられていない。

3. 熱回収と風砕スラグ

3-1 熱回収

フェロニッケル製錬工程にてニッケル 1 ton 当たり $71 \times 10.6 \text{ kcal}$ のエネルギーが使用される。このうち熔融スラグの保有熱は $13 \times 10.6 \text{ kcal}$ にのぼり全体の18%となるが、1150～1600の高温で熔融状態であるため取り扱い上の困難さゆえ、回収されることなく廃棄されていた。当社ではこの膨大な熱量に着目し、昭和47年より回収利用する技術の開発に着手、数度にわたる基礎実験を経て、保有熱回収利用プロセス“風砕法”を完成した。昭和55年、八戸製造所にこれを設置し、現在まで順調に稼動している。

3-2 風砕法

本設備のフローシートは図-1に示すように風砕造粒、熱交換および熱使用の主要三工程よりなっている。

3-2-1 風砕造粒工程

電気製錬炉から熔融スラグを風砕機に導き、風砕機入口にて下部より空気を噴出させて風砕造粒を行う。粒状となった赤熱スラグは、スキップコンテナによりストレージタンク上部に運搬されスクリーンにより大塊を除去した後、保温状態にて貯えられる。風砕に用いられた空気は発生したウールを除去した後、次工程で回収された熱風とともに活用される。スラグタップは3時間毎に

行われ1回約 100 T、タップスピードは 120 T/H で所要時間は50分間である。

3-2-2 熱交換工程

ストレージタンクより可変速振動フィーダーにて赤熱スラグ粒を連続的に定量切り出しし、回転熱交換器に投入する。振動フィーダーは樋部は耐摩耗キャスタブルが施工され、周囲はスッポリと断熱性ケースで覆われている。給滓量は 30～35 T/H で、ストレージタンク残量および熱風温度に合わせて調節される。ここで赤熱スラグ粒をいったん貯えることにより、間欠的なスラグタップから連続的に熱風が得られるようになる。

熱交換器内にては高温スラグはリフターによりかき上げられながら毎分約 1.3 m の速度で落下流動し、向流する空気と徐々に熱交換されて冷却され約 100°C にて排出される。滞留時間は30分間である。熱交換器のライニング高温部はレンガ、低温部は自家製耐摩耗キャスタブルが施工されていて、断熱性を高めるためライニング背面には 1～2 mm の断熱ウールが張られている。リフターは温度ゾーンにより材質、形状を変えて取り付けられており熱交換率を高めている。熱風は約 $50,000 \text{ Nm}^3/\text{H}$ が 370°C まで昇温され回収されている。

3-2-3 熱使用工程

熱交換器にて回収された熱風および風砕熱風は、最高 550°C 耐熱に設計され、並列に備えられた耐熱ファン2基にて熱風ダクトを 200 m 離れたロータリードライヤーまで導かれる。ダクト途中に設けられたサイクロン集塵器にて、熱風中に含まれる微粒スラグおよびウールが取り除かれる。ダクトは断熱キャスタブルと内張りの鉄板の二層構造、サイクロンは外側を断熱材で囲い保温さ

図-1 熱回収設備のフローシート

表-2 月間操業実績

	量	温度
ス ラ グ (風砕)	16,600 T	1,550°C
赤 熱 ス ラ グ 粒	16,200 T	1,200°C
冷 却 ス ラ グ 粒		100°C
風 砕 熱 風	4,880×10 Nm ³	320°C
回 収 熱 風	35,500×10 Nm ³	370°C
R.D 使用熱風	40,380×10 Nm ³	335°C
R.D 排 ガ ス		110°C
処 理 鉾 石 IN	35,000 T mois 29.5%	15°C
処 理 鉾 石 OUT	mois 21.7%	40°C
平 均 外 気		15°C

れている。ダクト搬送中の温度降下は 50°C である。
ロータリードライヤーにおいては 320°C の熱風を熱源として、ニッケル鉾石の一次乾燥を行っている鉾石は 60 T/H で給鉾され、付着水分30%が21%前後に乾燥され、熱ガスは約 110°C まで熱交換し排出される。ドライヤー内にも熱交換促進用にチェンおよび各種リフターが設置されている。これにより、従来熱風発生炉にて使用されていたC重油は、ドライヤーの能力を低下させることなく全量が回収熱風に置き替えられ、月間約 500 kl のC重油が節約されている。月間操業状況の一例を表-2に示す。

3-3 熱収支

前述した月間操業状況より熱収支をとり、操業内容を解析してみると各工程別の熱収支および、総合熱流図は図-2のようになる。

3-3-1 効率

各工程別の熱回収効率は

風砕造粒工程	68.8% + 6.7%
熱交換工程	82.0% ↓

熱利用工程 58.9%

であり総合熱回収効率は34.7%である。

3-3-2省エネルギー

ドライヤー入口にて 4,083.2×10⁶ kcal/月 の熱風を得て、鉾石の一次乾燥に用いているが従来の熱風炉効率は90%であるので

$$4,083.2 \times 10.6 \text{ kcal} / 0.9 \div 9,200 \text{ kcal} / t = 493 \times 10^3 t$$

したがって、492 kl のC重油使用量節約となっている。

3-4 風砕スラグ

3-4-1 性状

1,600°C の高温部から 1,200°C 域への急冷、1,200°C 域での約2時間の保温、1,200°C からの中速の空冷と三段階の冷却を経るため、Enstatite が発達し、固く、その型はほとんどが球型である。外観顕微鏡写真を写真-1に示し、粒度分布を表-3に示す。

3-4-2 プラスター材

風砕スラグの固さと型状を活かし、整粒のみを施し、プラスター材料として利用する。従来使用されていた珪砂、銅滓との比較を表-4に示す。作業性に優れていて粉塵発生量が少なく、研掃面も角のない仕上がりとなっている。

3-4-3 細骨材

コンクリート用細骨材として用いられている川砂、陸砂山砂等は資源の固涸および品質の悪化に伴い、砕砂が用いられるようになってきた。風砕スラグ細骨材、川砂の品質特性比較を表-5に示す。

実績率が高いことから水量およびセメント使用量が下げられ、吸水率が低いことから破水率も低くおさえられる。テストの結果ではセメント量を6%下げたにもかかわらず、強度は同等なものとなっている。特に表乾比重が高いことから、重量コンクリートの特色を活かして海洋性コンクリートへの利用が期待できる。

表-3 風砕スラグの粒度分布

(%)					
-0.3mm	0.3~0.6	0.6~1.2	1.2~2.5	2.5~5.0	+5.0mm
0.1	3.7	23.1	35.7	29.0	8.4

表-4 プラスター材性能比較表

種 類	項 目	使 用 量 (kg/m ²)	作 業 量 (m ² /H)	粉塵発生量 (mg/m ²)
パムコプラスター		23.8	12.4	87.5
銅 滓		33.3	11.2	191.2
珪 砂		19.4	10.8	259.7

図-2 熱回収設備熱流図

表-5 細骨材品質特性比較表

種 類	項 目	表乾比重	単位容積重量 (kg/m ³)	吸 水 率 (%)	実 績 率 (%)
風 碎 細 骨 材		3.02	19.70	3.32	69.5
川 砂		2.58	15.70	1.76	62.9

4. ウール法

4-1 フェロニッケルスラグウール

スラグウール、ロックウール、グラスウール、セラミックウール等の無機質繊維はその耐火性、断熱性、吸音性等の優れた性質を利用して建材、保温材等として各種の産業分野に需要が増加しており、最近では通気性や保水性を利用して農業分野にも用途が拡大しつつある。このうちスラグウールは高炉スラグやフェロマンガンスラグを、ロックウールは天然岩石である玄武岩やかんらん岩等を、グラスウールは硅砂等を、セラミックウールは合成アルミナやシリカ等を、それぞれ主原料として、いずれも遠心力を利用して繊維化するいわゆるスピニング法、もしくは蒸気または空気の高速気流を利用したブローイング法により製造されている。これらの従来の無機質繊維はその成分としてアルカリ分、特に CaO を高濃度で含有している。すなわち、例えば高炉スラグでは 35～40%程度、フェロマンガンスラグでは 25～30%、玄武岩、かんらん岩を原料とするロックウールでは 20～30%程度の CaO を含有しているのが一般的である。CaO は原料中に既に含有されている場合もあるが、原料を電気炉、キューボラ炉等の溶解炉で溶解する際に、原料の熔融温度を低下せしめ、繊維化の操業を容易にするために石灰石等の形で添加される場合もある。しかし、このことが意味するように CaO が含有されるとその繊維は熱に対して弱く、耐熱性が劣るという欠点があり、またアルカリや水と接触した際、アルカリや水との反応によって CaO が溶出するという欠点もあった。これは農業用として溶液栽培、水耕栽培等に使用した場合、繊維と接触した水の PH を上昇せしめ、植物の成長を阻害するという問題をもたらすものである。逆に CaO を含有しない材料を原料として無機質繊維を製造する場合には、熔融温度が著しく高く繊維化が困難であると同時に、その製造コストも高いという欠点があった。セラミックウールはこの例に該当する。CaO 含有量が少なく、かつ入手も容易で安価な材料として特にフェロニッケルの製錬スラグに着目し、その繊維化を目指す過程において、種々の実験を行い、CaO 以外の成分および繊維化時の温度を調整すれば、従来一般的に熔融温度が高く、繊維化が困難であった上記のごときスラグでも容易に繊維化で

きることを見直し、安定製造法を確立した。

4-2 ニッケルウール製造工程

ニッケルウール製造工程を図-2に示す。

電気炉より間欠的に発生する熔融スラグを 5,000kVA 調成炉に導き、調成材を添加し調温した後、容量 10T/基の受滓鍋に受ける。受滓鍋は直ちに Oil バーナー装置を附帯した傾動装置にセットし、加熱しながら連続的に、4 輪スピナーに熔融スラグを傾注し製織する。

4 輪スピナーで製織されたニッケルウールは集綿室の底部に設置したネットコンベア上に落下し、次工程に送るべく集綿室から搬出する。ネットコンベア上の 15～20 cm 厚さのロックウールはピッカーで解綿（荒切り工程）した後、インペラブレーカ型のグラニューレータで親指大に再解綿すると同時に、ウール中に含まれるショット（固形スラグ）を分離する。

親指大のニッケルウールは、搬送コンベア上で吸引しサイクロンを通して細粒のショットを取り除きトロンメルに装入する。

トロンメルは 1.8mφ×4.8mL の金網製の回転フルイで、ニッケルウールの粒状化を促進させると同時に残留しているショットを再度分離する仕上工程設備である。

粒状化したニッケルウールは計量ホッパーに一時保持した後計量し、空気圧縮方式の梱包機で 0.5m×1.0m×0.2m の大きさに圧縮し、ビニール袋に梱包する。梱包重量は 25 kg となる。

4-3 ニッケルウールと各種ウールとの比較

4-3-1 ニッケルウール成分の特徴

ニッケルウール成分の特徴は、従来のスラグウール、ロックウールに比較して以下の特徴を示す。

1. SiO₂ 含有量が高い。 : SiO₂ は耐アルカリ性を向上させ、繊維強度を大にする。
2. CaO 含有量が非常に少ない。 : CaO は耐アルカリ性を悪くする。
3. MgO 含有量が高い。 : CaO よりは耐アルカリ性に強く、耐熱性を向上させる。
4. FeO を含有する。 : 耐熱性を向上させ、しかも、しなやかな繊維とする。

図-3 ニッケルウール製造工程図

図-4 温度と収縮率の関係

図-5 PH 値の経時変化

表-6 用途の変遷 (%)

用途 年 度	埋め立て	炉盤材	製鉄原料	骨 材	肥料原料	ウール
昭和50年	76.4	23.6	—	—	—	—
昭和55年	49.7	22.3	27.5	0.5	—	—
昭和60年	70.4	0.2	23.6	1.5	4.3	—
昭和63年予想	55.3	0.2	27.0	6.7	5.2	5.6

5. Al₂O₃を適度に含有する。 : SiO₂ と結合して繊維強度を向上させる。

4-3-2 ニッケルウールの特徴

ニッケルスラグを主原料に高速度遠心法で繊維化したもので、以下の優れた特徴を有する。

- 1. 繊維径、嵩比重は従来品と同等で良好な繊維である。
- 2. 耐熱温度は従来品より 100℃ 以上高く耐熱性に優れている。
- 3. 耐アルカリ性に対して、非常に優れている。
- 4. 水浸漬液中の pH が7.0以下と、従来品にない低 pH 性を有する。

温度と収縮率の関係を図-4に示す。

PH 値の経時変化を図-5に示す。

5. ま と め

5-1 スラグの冷却

電気炉で生成された熔融スラグは冷却方法によって異

なった物性をもつスラグとなる。したがって、用途も異なってくる。

徐 冷—乾 滓—結 晶 質—硬 質 緻 密
半 急 冷—風 砕—結晶質(安定)—硬 質 球 型
急 冷—水 砕—ガ ラ ス 質—潜在水硬性
特殊急冷—ウール—ガ ラ ス 質—纖 維

5-2 用途の変遷

当製造所の用途の変遷を表-6に示す。

5-3 おわりに

限りある天然資源の使用量を減らすことは大切なことである。しかし、無尽蔵に存在すると考えられていた砂利、砂までも長期的には不足すると予想される今日、スラグはこれら資源の代替が可能であり、さらには省エネルギーにもなる。合金鉄業の健全な発展のためにも資源源、省エネルギーのためにも、いま一層のスラグの有効活用が必要である。この報告がなんらかの参考になれば幸いです。