電炉ダストの新処理法

菅 原 欣 一*

A Proposition of E F Dust Treatment Process

Kinichi SUGAWARA

From Electric Furnace Dusts (E F Dusts), that are not always entirely treated through nonferrous-metals refining companies, only Zinc element is recovered and Ferrous element wasted in vain. In this paper, author proposed a new process of E F Dust treatment which not only remove Zn and Pb but upgrade Fe content by chlorinizing and reduction roasting, on addition of ferrous chloride converted from limonite, ferric or ferrous hydrate, active ferric or ferrous oxide etc, on waste gas treating stage.

Thus in this process the treated products are able to reuse as feed materials to electric furnace.

1. 結 言

製鐵業からは多種・多量のダスト類が発生し、その或るものは関連する工程へ循環使用され、また或るものは他の用途に有効活用がはかられたりしているが、それらのうち亜鉛や鉛等を含有するダスト特に電気炉精錬工程で発生するものは、完全な形で有効利用がはかられていとは言い難く、かつ排出側が可なり的高額な費用を負担しているのが実情のようである。しかしそれでも発生量の全てが処理されるまでに至らず余剰が生じ、埋立て廃棄を行なうには有害成分の固定化或は無害化処理を行わなければならない等の大きな問題を抱えている。

これら電炉ダストの処理法については概略の紹介報文¹⁾もあるが、それによるとその殆どが亜鉛の回収を主体とし、鉄分は殆どが廃棄されている。

またこれに関連する特許も多い^{2~4)}。

筆者は、これら電炉ダストの新しい処理法として、亜鉛、鉛を除去・回収するとともに鉄分を電炉に使用可能な形でリサイクルする方法を考案し、基礎的な検討を行ったのでこれを紹介し大方の御批判を仰ぎたい。

2. 基本的な考え方

基本的には、電炉ダストを電炉に循環使用することとし、そのための処理を考える。

基本要素としては、

① Zn と Pb を除去すること、

② 鉄分品位を高めること、

③ 鉄の還元度をあげてやること。の3つであるがもちろん排ガスの無害化は当然の要件である。

②については後述するが、③の鉄の還元度をあげるためには、当然還元法を適用する必要がある。還元法の適用によって①の Zn と Pb の除去が出来れば好都合であるが、次のような問題点がある。

2・1 還元法の問題点

金属亜鉛の沸点は907°Cであるから、この温度以上の還元温度条件下でダスト中の亜鉛を金属亜鉛まで還元して揮発除去することは理論的に可能である。しかし金属鉛の沸点は1,620°Cであるから、この両成分を同時に揮発除去するには相当に高い温度を必要とする。良く知られているように、Fe と SiO₂ を含有する物質の非溶融還元焼成の限界温度は1,050°C程度とされている。この温度を越えると、FeO-SiO₂ 系成分の融液が生成して装入物の相互融着を起こし、そのために還元炉の操業が著しく困難になるためである。また該ダストの場合、含有する塩素分が加熱により装入物中の付着水若しくは結合水と作用して塩化水素を発生するので排ガスの中和・無害化が必要になる。この点だけに関しては、装入物中に石灰石、消石灰若しくは生石灰を混入すればこれが塩化水素と結合して塩化カルシウムを生成し固定化出来るのでその目的は達せられるが、一方で塩化カルシウムの融液化(融点: 772°C)が起こり上述の装入物の相互融

* (株)テクノトリート

平成 5 年 1 月 20 日受理

* Ltd. Co. Techno Treat

着を増幅することになる。これらの問題点のために、該ダストの還元揮発法による脱 Zn, Pb 処理は極めて困難である。

2.2 塩化揮発法及びその問題点

亜鉛や鉛を除去する乾式法として知られているものに塩化揮発法がある。塩化揮発法は Zn, Pb 等の金属成分を塩化物となしてこれを揮発除去せしめる方法であるが、塩素源としては一般に塩素ガス若しくは塩化カルシウムが用いられている。しかし製鉄原料に適用された例は比較的少なく、現存するプロセスとしては、硫酸焼鉱中の Cu, Zn, Pb, Au, Ag 等の除去回収に適用されている塩化揮発ペレット法（通称光和プロセス）が唯一のものといっている⁵⁾。しかしこのプロセスでは、塩素源としての塩化カルシウムを原料鉱石を造粒する際に添加するためその添加量に制約があり、従って揮発し得る金属量はそれほど多くはない。被揮発金属量が多い場合、それに応じて塩化カルシウム量を増やすと、前項記述と同様の理由及び酸化第二鉄との反応による Ca-ferrite 系融液生成によって装入物の相互融着が起り、安定した操業が行なわれなくなる。これに対して塩素ガスを用いる方法は上記方法よりは多量の金属成分を揮発出来るが、塩素ガスのコスト負担が、例えその効率的な循環使用に成功したとしてもなお重く、プロセス成立の隘路となっている。

3. 新プロセスの概要

3.1 還元塩化揮発法の採用

上述した両プロセスの欠点を補完しあい、かつ前記基本要素の①と③を充たすために、還元塩化揮発法を採用する。しかしここで問題となるのは、塩化揮発の塩素源物質である。Zn と Pb の除去を還元法によって行なおうとすると、前述のように高温を必要とし、それに伴う困難な問題に達着する。従って Zn と Pb の除去は塩化揮発で行なう。しかし塩素源として塩化カルシウムや塩素を用いると、前述のように操業上の壁に突当るから、これを解決しなければならない。

このための新技術として、塩化鉄を塩素源として用い塩素の放出を鉄の還元の進行で制御する方法をとることとした。還元温度は 1,000°C 目標で FeO-SiO₂ 系融体の生成温度以下であり、塩化鉄は還元の進行に伴って塩素を放出しつつ金属鉄となるので上述のような塩化カルシウムの融液化や Ca-ferrite 系融液生成もなく安定的な操業状態が維持される。斯くて電炉ダストからは、有害な Zn と Pb が塩化物として揮発・除去されると同時に Fe 分は還元されて金属鉄となる。還元は炭素質物の内外賦存併用法によって行ない、内装炭材は微粉状の固体炭材であればよいので、製鉄所発生の炭素含有ダスト類の有

効利用が可能となる。

外装炭材は揮発分の低いもの、例えばコークス、無煙炭等が望ましい。

排出物は先ず磁選によって金属鉄分を分離回収してこれは電気炉原料へ再使用し、非磁着尾鉱は分級処理を行なって灰分を除去した後、これを外装炭材として循環する。

3.2 排ガスの無害化処理と鉄分補充

塩化揮発除去された ZnCl₂, PbCl₂ 等は、通常の集塵機例えばバグフィルターや電気集塵機等で集塵すれば捕集出来るが、後述する排ガスの無害化処理のために、前段で鉄鉱石ペレット若しくはアルミナボール等の下部排出式堅型充填塔で捕集する方法をとる。即ち揮発した塩化物含有のガスを、該充填塔の下部位に導入し、降下する粒状充填物と向流的に接触させて、含有する気体状塩化物を、温度低下により固体として充填物表面に沈着せしめ、排出された塩化物付着の粒状物はトロンメル若しくは振動篩等で剝離除去回収し、これは粗亜鉛原料として利用をはかる。上述した揮発塩化物捕集後の排ガスは、塩化水素と少量の塩素を含有するのでこれを無害化しなければならない。このような場合、生石灰を排ガス中に吹込み散布してこれと反応させ塩化カルシウムとして固定化し、無害化する方法がとられているが、本プロセスでは、塩化揮発の塩素源に塩化鉄を用いることと関連させて褐鉄鉱、水酸化鉄若しくは活性な酸化鉄ダスト等を微粉状で排ガス中へ吹込み散布して塩化鉄として固定化し無害化する方法をとる。これらの塩化水素吸着剤は大過剰量を使用し排ガス中への塩化水素の残留量を押さえると共に未吸着の酸化鉄、水酸化鉄、褐鉄鉱などを原料へ戻して還元物の鉄分を高めるのである。

4. 実験結果

弊社の開発体制では、パイロットプラント規模の実験検証は力に余るので、基礎実験の検証しか行っていないが、それを以下に示す。表 1 には使用した電炉ダストの成分を、また表 2 に本提案法による処理前後のペレットの成分組成を示す。処理前ペレットは、前記電炉ダスト 100 に対し水酸化鉄 30、塩化第一鉄（4 水塩）35（Zn 及び Pb の 1.5 当量）、及び内装炭材として豪州炭 10 を配合し、水分 8% にて約 20 mmΦ に造粒し、200°C まで 30 min. で昇温し 2 時間保定して乾燥した。

表 1 電炉ダストの成分

T. Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Zn	Pb	Cl
33.5	4.3	3.3	2.6	16.5	2.5	3.5

表2 焼成試験結果

	T. Fe	M. Fe	FeO	Zn	Pb	C	Cl
焼成前ペレット	37.53	0.71	2.74	3.82	0.33	8.28	4.35
焼成ペレット(1)	66.14	60.39	0.41	0.13	0.01	4.20	0.09
焼成ペレット(2)	66.28	48.69	10.48	0.01	0.01	1.13	0.75

注) 焼成ペレット(1): 温度900°C, 3時間, 外装炭量を多くし還元性を強めた条件, 焼成ペレット(2): 温度1,050°C, 3時間, 外装を少なくし還元性を弱めた条件でそれぞれ焼成したもの。

5. プロセスフロー図

図1に本提案法のプロセスフローを示す。(本プロセスにて特許出願。) 即ち, 亜鉛や鉛を含有するダストに粉状の固体炭材と塩化鉄類を添加, 造粒・乾燥後外装炭材を添加してロータリーキルン等で焙焼して還元焼成物を得ると共に亜鉛や鉛を塩化物として揮発除去・捕集し, その排出焼成物を冷却後磁選によって磁着物たる還元ペレットと非磁着物に分離し磁着物は電気炉へリサイクルし非磁着物は分級等の手段で炭素分を分離濃集して外装炭材へ循環し, 更に前記排ガスに微粉状の水酸化鉄, 褐鉄鉱又は活性な酸化鉄ダスト等を吹込んで排ガスを無害化すると共に捕集物を塩化剤として循環する。

図1 プロセスフロー図

6. 結 言

電炉ダストの新しい処理法を提案した。本プロセスは筆者が新日鉄(当時の八幡製鉄)に入社以来, 八幡技研で長年にわたって担当した直接製鉄法, 還元脱亜鉛法, 塩化揮発法などの知見をもとに創案し, 現在の会社で実験検証を行ったものであるが, 残念ながら前記したように, 弊社の開発体制をもってしては実用化段階までの十分な検討を行うには限界があり, 本報告においても実験的検証は不十分であり, 記載の実験データをもってして提案の処理プロセス全体の裏付けとするには大きな無理があるという批判も甘受しなければならないであろう。これらの, 裏付けデータ未提示のプロセス部分の成立の見込みは, 筆者の経験のみを拠り所としているので, これらを含め, 筆者の提案内容について厳密な検証と批判を加えて戴ければこれに過ぎる喜びはない。なお弊社での基礎検討にあたっては, 福岡県工業技術センター・機械電子研究所並びに日本磁力選鉱株式会社殿に色々な面でご支援を戴いた。また加藤幸雄氏(元光峰工業(株)室蘭工場長)からは光峰工業(株)における製鉄ダストによる還元ペレット製造に関する貴重なデータを御教示戴き, 更に室蘭テクノセンター・研究室長, 相馬英明氏にはこの関連で種々便宜をはかって戴いた。ここに付記し深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 島 政雄, 他: 銅, 鉛, 亜鉛のリサイクリング, 資源・素材学会誌, 107, (1991) No. 2, p. 93~94.
- 2) 公開特許公報; 特開昭 48-42909
- 3) " ; " 昭 57-35644
- 4) " ; " 昭 58-37138
- 5) 鉄鋼協会第96回講演大会討論会講演概要; 鉄と鋼 64 (1978) 8, A91~A111.