Utilization of Non-Ferrous Metallurgical Slags

by Masayasu KAWAHARA¹

1. Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto 860

Effective utilization of slags is one of the most significant issues in the metal industries. Non-ferrous metallurgical slags are becoming widely used in these days, the usage is however far from satisfactory level. In this paper, the current situation and problems on the matter are discussed concerning about copper smelting slag, lead and zinc slag and ferro nickel slag. Simultaneously, relationship between the crystalline phases of these slags changed by cooling condition and the alkali-silica reaction is briefly discussed.

KEY WORDS : Non-Ferrous Slags, Copper Smelting Slag, Lead and Zinc Slag, Ferro Nickel Slag, Crystallization, Alkali-Silica Reaction

1. は じ め に

スラグの有効利用ならびに高付加価値化は古くて新しい問題であり、非鉄スラグに関してもコンクリート用細骨材としての JIS 取得等、徐々に成果は上がってきているものの、新しい糸口はなかなか見つけられないのが現状である。なお、「非鉄」の範囲はきわめて広いので、ここでは我が国で乾式製錬が行われ、スラグの発生量も比較的多い、銅、鉛・亜鉛、フェロニッケルに関して、スラグ処理の現状と問題点について述べる。また、それぞれのスラグに関して、冷却速度の違いによる構造変化とアルカリ骨材反応性との関係を概説する。

2. 銅 ス ラ グ

我が国の銅のマット溶錬炉から発生するスラグの量は、年間約 185 万 t (1996 年) で、銅の年間生産量である 135 万 t と比較すると、地金の約 1.4 倍量のスラグが発生していることになる。スラグの発生量自体は鉄鋼スラグの比ではないが、スラグ/地金比はかなり大きい。表 1 に代表的な銅マット溶錬炉のスラグ組成を示すが、スラグ中のトータル鉄量は平均約 38 % と、鉄鋼スラグ中の鉄量に比べて極端に高いことがわかる。これは、銅製錬の主原料が黄銅鉱 (CuFeS_2) であり、このうちの硫黄は硫酸または石膏として固定し、鉄をスラグとして系外カットしているためである。なお、表中の A, B, C は自溶炉スラグ、D と E は、その他 (反射炉および MI 炉) のスラグである。一般的な傾向として、反射炉および MI 炉のスラグは CaO 含有量が比較的高い。また、スラグ C の鉛、亜鉛、砒素およびアンチモンの含有量が比較的高いのは、用いている鉱石組成によるものである。前回の調査と比較して、自溶炉スラグ中の銅量は平均 0.65 % から 0.7 % へと

上昇し、トータル鉄も若干増加している。これは、最近の自溶炉ではマット中の銅品位を高めた操作が行われているためと思われる。なお、スラグ中の銅は約半分が酸化物として、残り半分が懸垂マットの形で存在していると考えられている。また鉄は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の比が 3/1 ~ 2/1 であると推察されている。

これらマット溶錬炉のスラグ (以下、銅スラグと称する) は、高圧水により水砕処理され、平均粒径約 1.5 mm の細粒となる。構造的には大部分が非晶質となるが、水砕条件によっては、一部が結晶化する。これは水砕の冷却速度が銅スラグの臨界冷却速度にほぼ等しい (河原ら, 1993) ためである。冷却速度の低下によって出現する結晶相は主としてファイアライト (Fe_2SiO_4) であるが、一部マグネタイト (Fe_3O_4) も認められる。水砕スラグは黒色を呈し、真比重は約 3.5、見掛け比重は 1.5 ~ 2.9 である。ガラス化した細粒の圧縮強度は石英のそれに近いが、結晶化したものでは、圧縮強度がガラス化したものの 2 分の 1 程度にまで低下することが知られている (Ryu ら, 1991)。

銅スラグは古くからセメントの酸化鉄原料として用いられてきた。これは銅スラグ中の酸化鉄量が多いことに着目した利用法であるが、セメント需要の伸び悩み、他製品との競合により、ここ数年、セメント原料としての利用量は増加していない。表 2 に銅スラグの利用状況 (1996 年度) を ISP スラグのそれとともに示す。1988 年度 (永井ら, 1991) と比較してサンドブラスト用が 2 割程度増加しているが、サンドブラスト材自体、その約 8 割が海外輸出向けである。表 2 では約 30 万 t (総発生量の約 17 %) が貯蔵となっているが、その内容は製錬所によって大きく異なる。すなわち、これまでの貯蔵分を取り崩して外販している (利用率 120 % の) ところもあれば、発生スラグをすべて貯蔵 (管理処分) している (利用率 0 % の) ところもある。類似した組成および形状のスラグでどうしてこうも違うのかという理由は、製錬所の立地条件にある。スラグの発生場所が利用場所または出荷港からはるかに遠い場合は、輸送コストが外販価格を上回り、経済的に引き合わないというのが偽らざるところである。

銅スラグの新しい利用法の一つに、コンクリート用細骨材があ

* 1997 年 9 月 3 日受付 9 月 29 日受理

1. 正会員 工博 熊本大学教授 工学部知能生産システム工学科
〔著者連絡先〕 FAX 096-342-3710 (熊本大・知能生産)

キーワード: 非鉄スラグ, 銅スラグ, 鉛・亜鉛スラグ, フェロニッケルスラグ, 結晶化, アルカリ骨材反応

表1 銅マット溶錬炉スラグの組成 (mass %)

	Cu	SiO ₂	T.Fe	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	Pb	Zn	As	Sb
A	0.78	32.7	39.0	1.60	5.20	1.20	0.70	0.09	0.75	0.03	0.01
B	0.72	34.9	38.6	1.40	5.61	1.82	0.64	0.12	0.86	0.08	0.07
C	0.65	31.2	36.5	1.86	4.15	2.00	0.88	1.31	5.27	0.24	0.62
D	0.64	32.0	37.7	2.76	4.40	1.70	1.12	0.34	2.20	0.10	0.03
E	0.63	34.5	38.5	5.60	5.00	1.30	0.48	0.09	0.97	0.09	0.02

表2 銅スラグおよびISPスラグの利用状況

スラグ名	銅スラグ		ISPスラグ	
発生量 (千t/年)	1,853		111	
	量 千t/年	比率 %	量 千t/年	比率 %
セメント原料	872	47	62	56
土木・建材用	21	1	17	15
ブロック・ケーソン	61	3	30	27
サンドブラスト	485	26	—	—
土地造成	107	6	—	—
貯蔵	307	17	2	2
計	1,853	100	111	100

る。高炉スラグではすでに JIS 認可されているが、銅スラグに関しても、近日中に規格認可の予定である。図1には、銅スラグのアルカリ骨材反応試験結果を示す。長沼ら(1991)の結果と同様に、銅スラグはガラス化、結晶化のいかんを問わず無害域に属し、コンクリート用骨材としての利用が可能である。また、銅スラグは煉瓦などの焼結材料の原料としても利用可能である。銅スラグに石膏等を添加して焼き固めたものは、吸水率および圧縮強度の点で、2種煉瓦の規格を満足する。銅スラグを原料にした煉瓦およびタイルは試みに造られてはいるが、市販されるまでには至っていない。一方、長沼ら(1991)はスラグライニング材としての利用を提案している。これは、銅スラグが鉄を多く含むために投錨効果の優れたライニング材となり、また、高温酸化によって生じる酸化鉄相とシリカ相との分離により、スラグの耐食性が向上することを利用したものである。

銅製錬で発生するスラグはこのほかに、マットを粗銅に転換する転炉などの製銅炉から発生するスラグがある。製銅炉スラグは銅の含有量が4~6%と高いため、そのままマット溶錬炉に繰り返すか、または選鉱処理して銅品位の高いカラミ精鉱と銅品位の低い鉄精鉱とに分け、カラミ精鉱はマット溶錬炉に繰り返している。鉄精鉱は系外カットされるが、選鉱処理には徐冷-粉碎工程が含まれるため、鉄精鉱は結晶化した粉状の物質となる。組成的にはトータル鉄約50%、シリカ約20%と、鉄(酸化鉄)の含有量が多い。我が国における鉄精鉱の発生量は年間約35万tで

図1 銅スラグのアルカリ骨材反応判定図

あるが、その多くはセメント原料として利用されている。

3. 鉛・亜鉛スラグ

鉱石からの鉛製錬(鉛溶鉱炉法)を行っているのは我が国では1社だけになり、発生スラグはすべて貯蔵(管理処分)されているので、本報では鉛溶鉱炉スラグについては割愛し、鉛・亜鉛同

表3 ISPスラグの組成 (mass %)

	T.Fe	Zn	Pb	As	Cu	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
F	28.5	7.80	1.23	0.15	0.62	2.55	18.53	14.66	7.25
G	30.4	3.79	0.41	0.05	0.70	2.49	20.50	13.70	10.30

表4 フェロニッケルスラグの組成 (mass %)

	Ni	SiO ₂	MgO	T.Fe	CaO	Al ₂ O ₃
H	0.04	52.0	33.0	7.0	0.40	1.70

時製錬であるISP（亜鉛溶鋳法）スラグについて述べることにする。表3にISPスラグの代表的な組成を示す。銅スラグほどではないが、トータル鉄量が多いのが特徴である。ISPスラグ中の鉄は、ほとんどが2価の酸化物であるが、硫化物を形成しているものも若干認められる。なお、スラグGの亜鉛、鉛、砒素の含有量がスラグFのものに比べて低いのは、スラグフェューミングが行われているためである。ISPスラグも銅スラグと同様に水砕処理され、平均粒径約1.5mmの細粒となる。ISPスラグは銅スラグと比較してシリカの含有量が少ないため、水砕処理でも完全にガラス化することではなく、非晶質と結晶質が混在する。X線回折で確認される結晶相は主としてウスタイト(FeO)であるが、ジंकフェライト(ZnFe_2O_4)やFeS, ZnSが認められることもある。水砕スラグの真比重は約3.8、見掛け比重は約1.9で、色は黒色を呈する。なお、年間発生量は約11万tである。ISPスラグの利用状況(1996年度)は表2に示したとおりであるが、銅スラグと比較すると、セメント原料としての使用比率が若干高い。また、貯蔵にまわされる量は、年々減少している。

ISPスラグは組成が複雑であるため、徐冷または熱処理による構造変化が複雑である。ISPスラグを結晶化させると、まずウスタイトが現れ、次いで、ジंकフェライト、ハーデストナイト($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)、アノーサイト($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)といった結晶相が出現する。大気中で熱処理を行うと、ウスタイトはヘマタイト(Fe_2O_3)に変化する。構造変化の詳細については、別報(Itoら, 1995; Kawaharaら, 1995)を参照されたい。図2には、ISPスラグのアルカリ骨材反応試験結果を鉛溶鋳スラグ(鉛スラグ)の結果とともに示す。いずれも水砕スラグでは無害域に入っている

るが、徐冷したものでは有害域に入ることが判明した。常温で熱力学的に不安定なシリカ鉱物があるとアルカリ骨材反応の化学法では有害と判定される(小野ら, 1986年)ことが知られており、ISP徐冷スラグが有害域に入るのは、上記の構造変化によるものと推察される。このことから、ISPスラグをコンクリート用骨材として使用するためには、できるだけガラス化した方がよいと思われる。また、ISPスラグは銅スラグと同様に、煉瓦の材料としても利用可能(Kawaharaら, 1995)である。なお、鉛・亜鉛スラグの有効利用に当たって、特に注意すべきは鉛と砒素の溶出性であろう。表3からわかるように、スラグフェューミングを行うとこれらの元素を低減できるため、鉛溶鋳スラグを含めて鉛・亜鉛スラグの完全利用を目指すには、スラグフェューミングが有効であると考えられる。

4. フェロニッケルスラグ

我が国におけるフェロニッケル製錬は、電気炉法とクルップレン法(回転炉法)に大別できるが、主流は電気炉法であり、また正確な意味でのスラグが発生するのは電気炉法であるため、ここではフェロニッケル製錬電気炉スラグ(以下、フェロニッケルスラグと称する)について述べる。なお、クルップレン法によって得られるクリンカーからフェロニッケルルッペを回収した副産物は、以下に述べるフェロニッケルスラグと同様の用途に利用されている。

我が国で発生するフェロニッケルスラグの量は年間約175万t(1996年)で、量的には銅スラグに匹敵する。この量は生産地金(フェロニッケル)の約6倍、ニッケル純分との比では33倍にもなる。スラグ/地金比が極端に大きい理由は、原料となる酸化ニッケル鉱の品位が低く(Ni: 2~2.5%), 脈石を多量に含有するためである。表4にフェロニッケルスラグの代表的な組成を示す。スラグ中のマグネシア(MgO)量が多い理由は、原料である酸化ニッケル鉱のガーニエライト自体が、マグネシアを約25%含有しているためである。すなわちフェロニッケルスラグの特徴は、マグネシア含有量が高く、地金に対する発生量がきわめて多いことである。ただし原料が酸化鉱であるため、他の非鉄スラグとは異なり、鉛、砒素、カドミウム、アンチモン等の有害と見なされている元素は含まれていない。

フェロニッケルスラグは、水砕、風砕、徐冷と、製錬所およびスラグの使用目的によって処理法が異なる。水砕スラグの平均粒径は約1.7mm、真比重は約3.0、見掛け比重は約1.5で、色は淡青緑色を示す。水砕の冷却速度では非晶質と結晶質の混在となり、初晶はフォルステライト(Mg_2SiO_4)である。フォルステライトは比較的不安定な結晶で、冷却速度を遅くすると安定なエンスタタイト(MgSiO_3)に変わる。すなわちフェロニッケルスラグの

図2 鉛・亜鉛スラグのアルカリ骨材反応判定図

表5 フェロニッケルスラグの利用状況

処理法	水砕		風砕		徐冷		計	
発生量 (千t/年)	518		164		1,075		1,757	
	量 千t/年	比率 %	量 千t/年	比率 %	量 千t/年	比率 %	量 千t/年	比率 %
製鉄溶剤	333	64	—	—	292	27	625	36
路盤材	56	11	—	—	645	60	701	40
コンクリート用	4	1	128	78	—	—	132	7
肥料原料	15	3	15	9	—	—	30	2
サンドブラスト	—	—	7	4	—	—	7	—
土地造成	56	11	—	—	138	13	194	11
貯蔵	54	10	14	9	—	—	68	4
計	518	100	164	100	1,075	100	1,757	100

組織は冷却速度の低下により、残留ガラス相 + フォルステライトからフォルステライト + エンスタタイトへと変化し、冷却速度が遅いほどエンスタタイトの割合が増える。冷却速度の違いによる構造変化に関しては別報（河原ら，1984，松尾ら，1989）を参照されたいが、フォルステライトはアルカリ骨材反応で有害と見なされている。このため、フェロニッケルスラグをコンクリート用骨材として使用するためには、組成をいじるか、または冷却速度を比較的遅くして、安定なエンスタタイト組織にすることが望ましい（松尾ら，1989）といわれている。

表5にフェロニッケルスラグの利用状況（1996年度）を示す。他の非鉄スラグとの特徴的な違いは、製鉄溶剤として多量に使用されている点である。これは、フェロニッケルスラグが鉄鋼で嫌われる銅を含んでおらず、組成が蛇紋岩のそれに近いため、蛇紋岩の代替品として高炉用副原料に使用されるためである。また、土壤汚染に係わる環境基準（平成3・8・23 環告46号）の項目に該当する元素を含んでいないため、路盤材や土壤改良材、さらには肥料原料としても使用されている。1992年10月にフェロニッケルスラグはコンクリート用骨材としてJIS規格化され、翌年、風砕スラグはクルップレン法副産物とともにJIS認可された。このため、風砕スラグはコンクリート用骨材としての利用率が高い。一方、徐冷スラグは路盤材としての利用率が高く、水砕スラグは貯蔵にまわる比率が比較的高いようである。1988年の統計（永井ら，1991）によると、フェロニッケルスラグは埋め立て等が約58%を占め、有効利用される割合が低いスラグとされていた。ここ数年の利用状況の改善は、冷却速度のコントロールやスラグ製品のPRといった、企業努力の賜と解釈される。

5. おわりに

非鉄スラグ処理の現状と問題点を金属ごとに述べてきたが、スラグの用途開発は、必ずしも前進しているとはいえない。一部のスラグでは利用状況が改善されたが、鉛溶鉱炉スラグでは電力費の関係でスラグフェューミングを休止したため、全量の貯蔵を余儀なくされている。また、これまで紹介したすべてのスラグにおいて、発生量と利用量はバランスしていない。貯蔵スペースの逼迫により、本来有効な資源であるべきスラグが製錬そのものの足を

引っ張るといった状況だけは避けなければならない。非鉄スラグに関しては、これまで紹介したようにコンクリート用骨材としての用途が開けつつあるが、これには競合品も多い。紙面の都合で紹介できなかった新しい用途開発例は他の総説（永井ら，1991）を参照されたいが、スラグから少量多品種製品を製造しても、現状打破は困難であろう。できればスラグの特性を生かした、単一用途で多量に使用される道を見つけないものである。

スラグに求められる条件は、発生量が少なく、目的金属とはきれいに分離し、除去対象成分の溶解量が多いことである。しかしながら非鉄スラグでは、これらの条件を満足すると有害元素の濃度が増加し、それらの溶出性が問題になることも考えられる。逆に、有害元素を完全に固定できるスラグを造れば、他の産業廃棄物の処理にも応用できることになる。スラグ組成のみならず、冷却速度の違いや熱処理による構造変化がスラグの化学的反応性と深く関わっていることもわかってきた。スラグの有効利用に関しては、硬度、比重、粒度、色といった物理的な特性と、溶出性、焼成性、反応性といった化学的な特性を十分に検討し、付加価値を高めたいものである。

本報をまとめるに当たり、非鉄製錬各社、各製錬所の関係者の皆様には貴重なデータの提供をいただいた。ここに記し、深謝の意を表す。

引用文献

- Ito, H., Nakamura, T., Kawahara, M. and Morinaga, K. (1995): Proc. Inter. Symp. on Extrac. Applic. Zinc and Lead (Zinc and Lead '95), p. 502-511
 河原正泰・横尾雅良・梶山一成・白根義則・柳ヶ瀬 勉 (1984): 日本鉱業会誌, Vol. 100, p. 435-438
 河原正泰・工藤芳郎・砂山寛之・満尾利晴 (1993): 資源と素材, Vol. 109, p. 619-623
 Kawahara, M., Morinaga, K., Ito, H. and Nakamura, T. (1995): Proc. Inter. Symp. on Extrac. Applic. Zinc and Lead (Zinc and Lead '95), p. 516-519
 松尾泰明・武部博倫・太田能生・森永健次 (1989): 資源と素材, Vol. 105, p. 1067-1071
 永井 灝・川端瑞満・東 勝 (1991): 資源と素材, Vol. 107, p. 140-146
 長沼善昭・小林繁夫・津留寿昭・柳ヶ瀬 勉 (1991): 資源と素材, Vol. 107, p. 919-923
 小野統一・川村満紀・田村 博・中野錦一 (1986): アルカリ骨材反応, 技報堂出版 (東京), 183 p.
 Ryu, H., Sugiyama, K. and Saito, F. (1991): 資源と素材, Vol. 107, p. 47-51