

# 特開平11 - 246918

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C22B 7/04		C22B 7/04 A
C04B 5/00		C04B 5/00 Z
5/06		5/06

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全6頁)

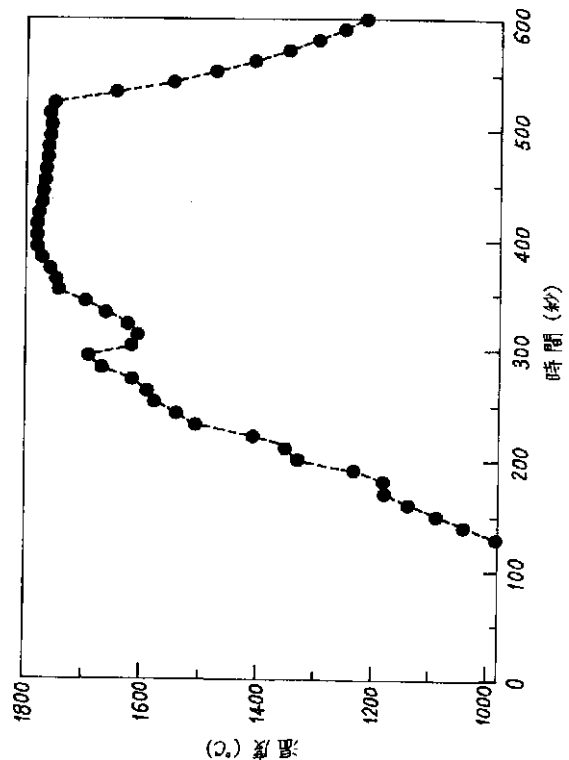
(21)出願番号	特願平10 - 50586	(71)出願人	391012327 東京大学長 東京都文京区本郷7丁目3番1号
(22)出願日	平成10年(1998) 3月3日	(72)発明者	森田 一樹 千葉県山武郡成東町成東2582 - 11
特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年9月5日 社団法人日本鉄鋼協会発行の「材料とプロセス VOL .10(1997)NO.4」に発表		(72)発明者	佐野 信雄 東京都文京区千駄木5 - 17 - 11
		(72)発明者	岡 紀郎 東京都世田谷区松原5 - 44 - 6 佐塚方
		(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 マイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法

(57) 【要約】

【課題】 従来有効活用されていなかった製鋼スラグそれ自身を、他の原料として再利用することができるようにするとともに、製鋼スラグに含まれている鉄、リンを資源として効率的に回収する。

【解決手段】 製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元し、生成したFe - C - P含有溶融金属に炭酸カリウム及び酸化剤を加えてリン酸カリウムを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元除去することを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法。

【請求項 2】 製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元し、生成した Fe - C - P 含有熔融金属に炭酸カリウム及び酸化剤を加えてリン酸カリウムを得ることを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】この発明は、製鋼スラグの処理方法に関する。より詳しくは、マイクロ波加熱で処理することにより、製鋼スラグの有効活用を可能にする方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】鉄鋼の製鉄工程、製鋼工程においては、副産物としてスラグが多量に生成されている。かかる鉄鋼製造プロセスで生成されるスラグのうち、高炉による製鉄工程で生成される高炉スラグは、年間で 3000 万トン程度であり、高炉における強還元雰囲気での操業条件の下で生成されることから、そのスラグ中には Fe がほとんど含まれておらず、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO を主成分としている。

【 0 0 0 3 】この高炉スラグからは、熔融スラグの処理加工の方法に応じて種々の性状の素材を得ることができ、それぞれの特徴を生かした種々な用途で活用されている。例えば、徐冷スラグはコンクリート用粗骨材、道路用路盤材などに用いられ、急冷スラグはセメント用材、コンクリート用細骨材、けい酸質肥料等に用いられ有効活用されている。

【 0 0 0 4 】一方、転炉などの製鋼炉による製鋼工程で生成される製鋼スラグは、年間 1000 万トン程度であり、CaO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> を主成分とし、操業中における石灰の脱リン作用より生成されたリン成分などを含んでいる。この製鋼スラグには、酸化鉄や塩基性成分 (CaO) が多量に含まれていることから、SiO<sub>2</sub> や P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等と結合していない、いわゆるフリーライムが存在する。このフリーライムが水分や空気の侵入に従って逐次水和、炭酸化して膨張崩壊することがあるため、製鋼スラグは高炉スラグのような用途に利用するのは困難であった。また、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有することにより鉄崩壊が生じる場合があることも、製鋼スラグの有効利用を阻んでいた。したがって、製鋼スラグは、大気中に長時間野積みして崩壊を完了させる処理 (エージング) を行った後にアスファルトコンクリート用骨材として用いたり、焼結、高炉操業等の製鉄工程で再利用される一部の場合を除いて、大半が埋め立て工事用として投棄に近い

状態で処理されていた。しかも、この高炉操業等の製鉄工程で再利用する場合であっても、多量の再利用は製鋼スラグ中のリン成分により銑鉄中のリン濃度を高めるおそれがあるため、再利用する量には限りがあった。

【 0 0 0 5 】ところで、製鋼スラグには、15% 程度の鉄分、3% 程度のマンガン分、1 ~ 2% 程度のリン分が含まれていて、これらの成分を資源として回収し、有効活用することができれば資源のリサイクルの観点からも望ましい。しかし、現実には、製鋼スラグを粉碎して磁選により金属鉄を回収し製鉄原料として再利用することがあるぐらいで、それ以外は資源として回収するプロセスが確立されていない。

【 0 0 0 6 】製鋼スラグから有用資源を回収するための基礎研究として、鉄中でのリンの化学ポテンシャルを上げるシリコンを共存させた状態で、製鋼スラグを炭素還元する方法が試みられている。かかる基礎研究により製鋼スラグ中からの鉄の回収及びリンの除去が可能になったとされているものの、鉄分は鉄 - シリコン合金として回収されることから、銑鉄に再利用するとシリコン濃度を高めるおそれがあり、また、この回収された鉄 - シリコン合金から更に金属鉄を分離回収するにはコストと手間がかかるために現実的とはいえなかった。

【 0 0 0 7 】また、リンは肥料原料として有用であり、製鋼スラグからリンを抽出して再利用することが可能になれば、リン系肥料原料の多くを輸入に頼っている現状からみて極めて利用価値が高いのであるが、製鋼スラグからリンを抽出して再利用する技術はこれまでなかった。

## 【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、製鋼スラグは、それ自体、大半が埋め立て用としての消極的な活用しかされておらず、高炉スラグのようなコンクリート用粗骨材、道路用路盤材、セメント用材、コンクリート用細骨材としての積極的な活用ができなかった。また、製鋼スラグ中には、鉄、リンなどの有用成分が含まれているにも係わらず、これらの成分を製鋼スラグから有効に抽出し再利用することは行われていなかった。

【 0 0 0 9 】そこで、この発明は、製鋼スラグそれ自身を、他の原料として再利用することができるようにするとともに、製鋼スラグに含まれている鉄、リンを資源として効率的に回収することのできる製鋼スラグの処理方法を提案することを目的とするものである。

## 【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】この発明は、製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元除去することを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法である。また、この発明は、製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元し、生成した Fe -

C - P 含有溶融合金に炭酸カリウム及び酸化剤を加えてリン酸カリウムを得ることを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法である。

#### 【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】発明者らの研究により、製鋼スラグの再利用、及び製鋼スラグに含まれている鉄、リンの回収を図るには、製鋼スラグを炭素により還元することが肝要であることが明らかとなった。しかしながら、この製鋼スラグの炭素による還元を、鉄浴式溶融還元炉にて酸素を吹き込みつつ燃焼加熱させて行う方法では、現状の製鋼スラグの生成量に対して設備が過剰となって現実的ではない。すなわち、製鋼炉による製鋼プロセスは、一回当たりの処理能力が溶鋼300 トン規模のバッチ式であり、各バッチでは15～20トンの製鋼スラグが排出される。この程度の量の製鋼スラグを加熱還元する場合に、鉄浴式溶融還元炉のような、炭材の燃焼による外部加熱方式では、着熱効率を上げることは容易ではなく、設備コストも嵩む。

【 0 0 1 2 】そこで、この発明の製鋼スラグの処理方法では、マイクロ波により製鋼スラグ及びその還元材である炭材を加熱する。このマイクロ波による加熱によれば、誘電損失の高い物質とマイクロ波との相互作用により物質の内部から加熱するため、物質を均一かつ効率良く加熱することができる。製鋼スラグ中に多く含まれる酸化鉄の誘電損失は非常に高く、また残りの成分の誘電損失も1000 以上では加熱に十分役立つほどに高くなり、しかも、製鋼スラグの還元のために配合される炭素系還元材は、比表面積が大きい導電性物質であるため、マイクロ波が照射されるとジュール熱を発生する。これらのことから、マイクロ波を照射することは炭材共存下での製鋼スラグの処理に非常に効率的な加熱手段である。実験室規模でマイクロ波加熱により製鋼スラグを炭素還元した場合の昇温挙動の時系列変化を図1 に示すように、マイクロ波の周波数や出力等によるが、室温から1700 までを数分間で加熱することができる。

【 0 0 1 3 】また、マイクロ波加熱は内部から加熱する方法であるため、図2 に通常の電気炉加熱（同図(a)）とマイクロ波加熱（同図(b)）のメカニズムを比較して示すように、通常の電気炉加熱に比べて熱効率が高いので有利である。なお、図2 において、記号mは加熱しようとする材料、hは電気炉における加熱素子、rは耐火物、iはマイクロ波加熱装置における断熱材、sは金属シール、Mはマグネトロンである。

【 0 0 1 4 】かくして、この発明に従ってマイクロ波照射による加熱処理を行い、製鋼スラグを炭材で還元することにより、この製鋼スラグからFe - C - P 含有溶融合金が生成されて分離される。したがって、このFe - C - P 含有溶融合金が分離された後の製鋼スラグは、鉄崩壊が生じることがないために高炉スラグと同様の用途で用いることができるようになり、また、しかもリン含有量

が低減されているから、焼結・高炉操業等の製鉄工程に再利用するときにもリン濃度上昇という不具合がない。

【 0 0 1 5 】また、この発明のマイクロ波照射による加熱処理によって製鋼スラグから分離抽出されたFe - C - P 含有溶融合金は、5 %程度のリンを含有している。このFe - C - P 含有溶融合金に炭酸カリウムを添加することによって、溶融合金中のリンをリン酸カリウムとして分離し、付加価値の高いリン肥料の主原料とすることができる。更に、リンが分離された後のFe - C 含有合金は、そのまま溶鉄中に供給することができるので、製鋼スラグ中の鉄分が有効活用されることになる。

【 0 0 1 6 】以上のことから、この発明により、製鋼スラグから鉄及びリンを資源として回収することができるのと同時に、資源回収後の製鋼スラグは従来の用途以外の用途に活用することができるようになる。

【 0 0 1 7 】以下、図面を用いてこの発明をより具体的に説明する。図3 に、この発明の製鋼スラグの処理方法を活用した製鉄プロセスの一例の流れ図を示す。高炉1 から出銑した銑鉄を転炉2 に装入して製鋼処理を行うことにより、溶鋼と製鋼スラグ、すなわち転炉スラグとが生成される。この転炉スラグを炭素系還元材、例えばコークスと共にスラグ処理装置3 に導いてマイクロ波加熱して炭素還元処理を行い、Fe - C - P 含有溶融合金とCaO - SiO<sub>2</sub>系スラグに分離する。

【 0 0 1 8 】この炭素還元処理を行うに当たり、転炉から排出された直後の流動性を有する転炉スラグを用いたり、あるいはスラグの温度低下により固化した場合には予め粉碎した転炉スラグを用いたりすることは、還元反応を早め、投入するマイクロ波のエネルギー量を少なくするために好ましい。同じ理由から、コークスも粉状であることが望ましい。

【 0 0 1 9 】炭素系還元材の配合割合は、炭素当量で0～3 程度という広い範囲で配合させることができる。ここで、炭素当量とは、被還元酸素に対する炭素のモル比をいう。なかでも好ましい範囲は炭素当量で1.25～1.5 程度である。これは、炭素系還元材の配合割合が1.25よりも小さいと未還元の鉄及びリンがスラグ中に残留し、それぞれをスラグから十分回収できない点で好ましくなく、一方、1.5 よりも大きいと炭素は過剰となり未反応のCがスラグ中に懸濁し、炭材の有効利用を阻害するためである。

【 0 0 2 0 】照射するマイクロ波の周波数は、処理しようとするスラグの量、スラグの組成、炭素系還元材の配合割合などによって異なるが、マイクロ波加熱に用いられる周波数のいずれもが適用でき、例えば800 MHz～30 GHz とする。マイクロ波の出力は、マイクロ波照射による加熱により、転炉スラグが1400 以上になるような出力とすればよい。というのは、転炉スラグを1400 以上に加熱できなければ、炭素系還元材によるスラグの還元反応が著しく低下するためである。

【 0 0 2 1 】また、スラグ処理装置 3 による炭素還元処理をする際に、この転炉スラグ及び炭素系還元剤の他に、 $\text{SiO}_2$  を添加することは、より好ましい。その理由は、炭素還元反応により転炉スラグ中の鉄分（酸化鉄）が分離すると、スラグの融点が増加するために同一温度では炭素還元反応が進行し難くなるのに対して、 $\text{SiO}_2$  を添加すれば、転炉スラグの液相線温度を下げるができるからである。また、 $\text{SiO}_2$  を添加することにより、この $\text{SiO}_2$  と転炉スラグ中のフリーライムとが反応してフリーライム量を低減することができることから、転炉スラグの崩壊現象を防止でき、セメント、クリンカー、ケイ酸石灰肥料などといった高炉スラグと同様の用途へ用いるのが容易になる。なお、 $\text{SiO}_2$  は溶銑の予備処理で脱珪処理を行うことで容易に得ることができる。

【 0 0 2 2 】スラグ処理装置 3 による炭素還元処理により、 $\text{CO}$  ガスが発生するが、この $\text{CO}$  ガスは燃料資源等として有効に活用することができる。また、生成した $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有溶融合金は、脱リン処理装置 4 に導いて、炭酸カリウムを添加して酸化反応させることで、リン肥原料となる $\text{K}_3\text{PO}_4$  が得られる。この $\text{K}_3\text{PO}_4$  を分離させた残りの $\text{Fe} - \text{C}$  含有合金は、銑鉄に加えられて資源として回収される。更に、この $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有溶融合金を分離させた後の $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  系スラグは、セメント、クリンカー、ケイ酸石灰肥料等に用いられ、また、高炉に他の原料と共に投入される。

【 0 0 2 3 】図 4 に、この発明に用いて好適なマイクロ波加熱製鋼スラグ処理設備を模式的に示す。スラグ処理装置 3 は、精錬炉からの製鋼スラグを保持するスラグ処理コンテナ 3 a 及びマイクロ波発生照射装置 3 b をそなえている。スラグ処理コンテナ 3 a はキャビティ壁となる鉄皮 5 で覆われた耐火物 6 製の容器であり、側壁にはスラグの還元処理によって生成された $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有溶融合金を排出するための開口 7 を設け、この開口 7 からマイクロ波が漏洩するのを防止するための可動式の鉄扉 8 が取り付けられている。耐火物 6 にはマイクロ波との相互作用の小さい $\text{MgO}$  系又はスピネル系の耐火物を用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】マイクロ波発生照射装置 3 b は、マグネトロン（ジャイロトロン）9 及びカバー 10 を有し、マグネトロン（ジャイロトロン）9 によりマイクロ波の照射を行い、また、カバー 10 によりスラグ処理時にはコンテナ 3 a の蓋部となる。なお、このカバー 10 には生成した反応ガスを排出するための換気装置 11 が設けてある。脱リン処理装置 4 はスラグ処理装置 3 から排出された $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有合金を収容する容器 12 及びこの容器 12 に収容された $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有合金に向けて $\text{K}_2\text{CO}_3$  を投入するランス 13 を有している。

【 0 0 2 5 】図 4 に示した装置により製鋼スラグを処理するときには、酸化鉄やリンを多く含む製鋼スラグ（精錬後のスラグ及び脱珪スラグ）をコークス等の炭素系還

元剤 14 と共に処理コンテナ 3 a に装入し、マイクロ波発生加熱装置 3 b により加熱処理を行う。酸化鉄を多く含むスラグ自身及びコークスの効率的な加熱により、還元反応が進行し、溶融したスラグ相 15 の下部に $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有合金浴 16 が生成する。これより $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有合金を分離後のスラグは、原料としての付加価値が向上する。また、還元反応は主にジュール熱による局部加熱されるコークス表面で起こるため、合金生成反応は従来の外部加熱方式の比べて極めて早い。なお、副生成した $\text{CO}$  ガスは排気装置 11 から回収して燃料資源とする。

【 0 0 2 6 】還元反応終了後は、コンテナ 3 a を傾動させて生成した合金を脱リン処理装置 4 に移し、この脱リン処理装置 4 において合金浴中に炭酸カリウム粉末を酸素又は酸化鉄と共に吹き込み、合金中に約 5 % 含まれるリンをリン酸カリウムとして分離する。このリン酸カリウムは肥料の主原料となる。リンを除去した $\text{Fe} - \text{C}$  含有合金は従来の溶銑に戻すことで、鉄の歩留まりが 1 ~ 2 % 向上する。

【 0 0 2 7 】  
【発明の効果】かくして、この発明では製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元除去することから、以下の効果が得られる。

・製鋼スラグの資源化

従来法では、一部が製銑工程に戻される以外には、精錬後の製鋼スラグは埋め立て用として投棄に近い状態で処理され、資源としての価値がほとんどなかったのに対して、この発明によれば図 3 に示すように、高炉スラグとほぼ同等の付加価値を有するようになる。

【 0 0 2 8 】また、この発明では、製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元し、生成した $\text{Fe} - \text{C} - \text{P}$  含有溶融合金に炭酸カリウム及び酸化剤を加えてリン酸カリウムを得ることから、以下の効果が得られる。

・鉄資源の回収

従来、投棄される製鋼スラグ中には 15 % 程度の鉄が含まれているが、有用活用されないために鉄資源とは見なされていなかったのに対し、この発明により製鋼スラグから効率的に鉄を回収することができるため、歩留まりが 1 ~ 2 % 上昇する。なお、小規模実験結果でも製鋼スラグの鉄分のうち 95 % 以上が回収されている。

・リン資源の回収

精錬後の製鋼スラグには鉄と同様、リンも 1 ~ 2 % 含まれているが、資源としての回収は試みられていなかったのに対して、この発明により、鉄合金中に回収され、それをアルカリ炭酸塩と酸化剤で固定化することで、非常に付加価値の高い肥料の主原料が得られる。図 5 に示すように、小規模実験では炭素当量が 1.25 以上になる炭素系還元剤の添加により、50 % 以上のリンが合金浴に回収

されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】マイクロ波加熱により製鋼スラグを炭素還元した場合の昇温挙動の時系列変化を示す図である。

【図2】通常の電気炉加熱法(同図(a))とマイクロ波加熱法(同図(b))とを比較して示す図である。

【図3】この発明の製鋼スラグ処理方法を活用した製鉄プロセスの一例の流れ図である。

【図4】この発明に用いて好適なマイクロ波加熱製鋼スラグ処理設備の模式図である。

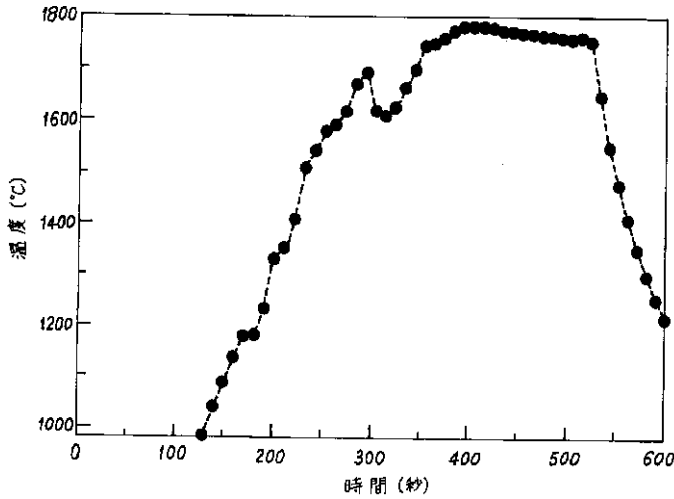
【図5】製鋼スラグと共に添加する炭素系還元剤の炭素当量とリン物質収支との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

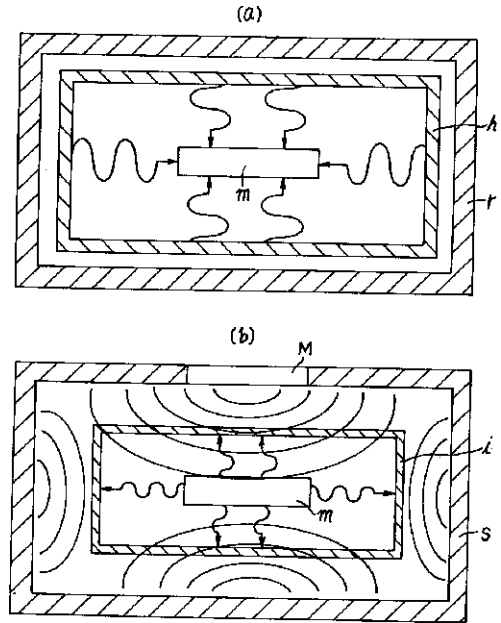
- 1 高炉
- 2 転炉

- 3 スラグ処理装置
- 4 脱リン装置
- 5 鉄皮
- 6 耐火物
- 7 開口
- 8 鉄扉
- 9 マグネトロン
- 10 カバー
- 11 排気装置
- 12 容器
- 13 ランス
- 14 コークス
- 15 熔融スラグ相
- 16 Fe - C - P 含有合金浴

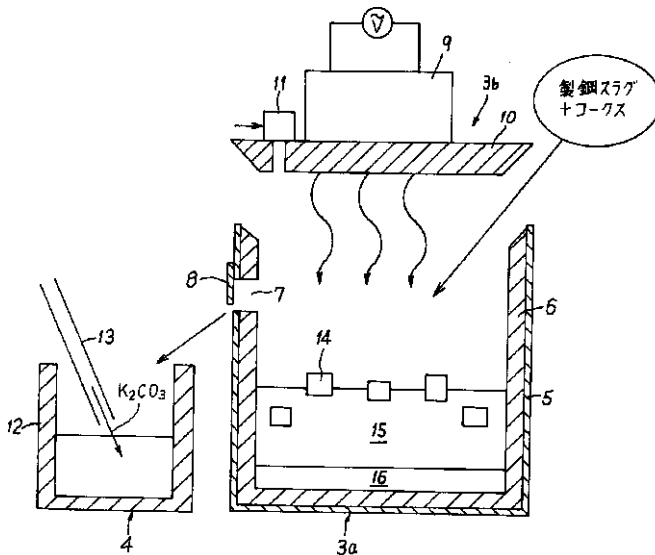
【図1】



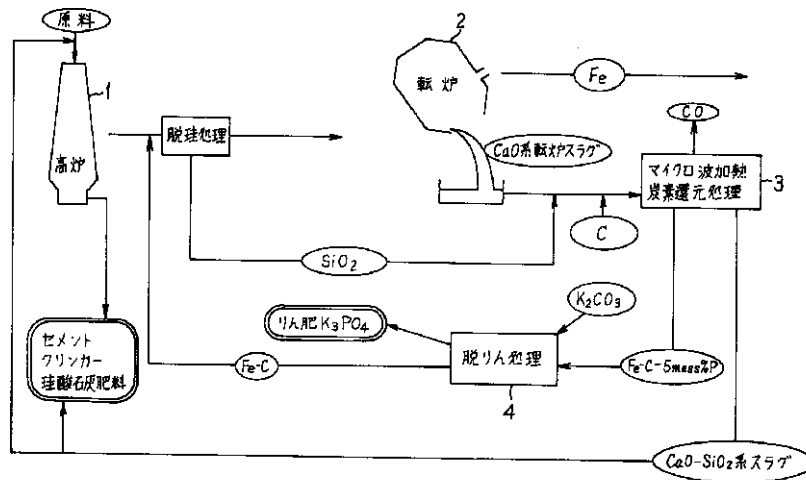
【図2】



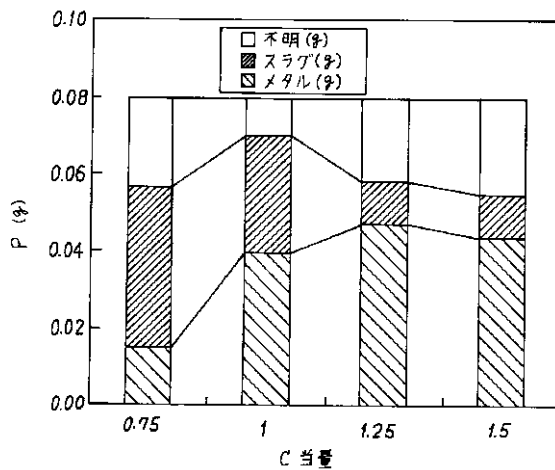
【図4】



【 図 3 】



【 図 5 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 1 1 年 2 月 5 日

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 特許請求の範囲

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】 製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元除去することを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 0

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】 この発明は、製鋼スラグに炭素系還元剤を配合し、マイクロ波の照射により加熱してこの製鋼スラグ中の鉄分及びリン分を還元除去することを特徴とするマイクロ波加熱による製鋼スラグの処理方法である。