

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4870063号  
(P4870063)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C O 4 B 5/00 (2006.01)</b>	C O 4 B 5/00	B
<b>C O 4 B 5/06 (2006.01)</b>	C O 4 B 5/06	
<b>F 2 7 D 15/00 (2006.01)</b>	F 2 7 D 15/00	B
<b>F 2 7 D 15/02 (2006.01)</b>	F 2 7 D 15/02	A
<b>C 2 1 C 1/02 (2006.01)</b>	C 2 1 C 1/02	L
請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-304216 (P2007-304216)  
 (22) 出願日 平成19年11月26日(2007.11.26)  
 (65) 公開番号 特開2009-126747 (P2009-126747A)  
 (43) 公開日 平成21年6月11日(2009.6.11)  
 審査請求日 平成22年2月9日(2010.2.9)

(73) 特許権者 000006655  
 新日本製鐵株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100078101  
 弁理士 綿貫 達雄  
 (74) 代理人 100085523  
 弁理士 山本 文夫  
 (72) 発明者 田崎 智晶  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内  
 (72) 発明者 務川 進  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラグの処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

温度が800 以上の製鋼スラグや溶銑予備処理スラグを、冷却装置の内部で移送しつつ冷却する工程において、スラグ温度が600 以上の高温域で散水を行い、冷却装置の入口側では水性ガス化反応を進行させ、出口側ではシフト反応を進行させて炭酸ガスを発生させることにより、スラグ中のCaOを炭酸化するスラグの処理方法であって、該冷却装置として、回転シェルの内部でスラグを攪拌しながら出口に向かって移送するロータリークーラー、または、シェルの内部に設けた振動板の下方から冷却風を吹き込んでスラグを移動させ出口に向かって移送する流動式振動クーラーを使用することを特徴とするスラグの処理方法。

【請求項2】

高温スラグに炭素源を添加したうえで冷却装置の内部に投入することを特徴とする請求項1記載のスラグの処理方法。

【請求項3】

炭素源がグラファイト、石炭灰のいずれかであることを特徴とする請求項2記載のスラグの処理方法。

【請求項4】

炭酸ガス源として炭酸ガスを含むガスを追加して吹き込むことを特徴とする請求項1記載のスラグの処理方法。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、製鋼工程や溶銑予備処理工程から発生する未反応CaOを含む高温のスラグを、冷却しつつ炭酸化処理するスラグの処理方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

製鋼工程や溶銑予備処理工程からは、未反応CaOを含む1200～1600の高温のスラグが大量に発生する。従来はこれらのスラグを面積の広いスラグヤードに排出し、大量の散水を行って冷却していた。しかし冷却効率が悪く冷却に長時間を要するうえに、凝固したスラグの表面から発生する粉塵の飛散を防止するために、集塵コストが嵩むという問題があった。また多量の散水を行っても水がスラグ内部に均一に到達しにくく、水と接触しないままスラグ中にCaO成分が残存することが多い。このCaO成分はスラグを路盤材として使用する場合に膨張などの障害を引き起こす。このため、スラグを路盤材として使用する場合には、スラグを長期間にわたり放置し、空中の炭酸ガスによってCaOをCaCO<sub>3</sub>に炭酸化させるエージング処理を行わねばならなかった。

10

## 【0003】

また大量の散水を行うと、スラグ中の微粉部分に分散している未反応CaO成分が水中にCa(OH)<sub>2</sub>として分散し、更に、この水と接触したスラグ全体にCa(OH)<sub>2</sub>が付着して強アルカリ性となってしまう。このためスラグを路盤材、或いは海洋用途に使用する場合には、中和処理が必要であった。また、この強アルカリ水により集中配管などの処理設備が腐食することがあるので、強アルカリ水を中和する必要があり、中和のための薬品コストが嵩むという問題があった。

20

## 【0004】

なお特許文献1には、溶融状態の製鋼スラグを浅底広皿上に注入して散水による一次冷却を行い、次に排滓台車内で散水による二次冷却を行い、更に貯水冷却ピットに浸漬する製鋼スラグの安定化処理方法が開示されている。しかしこの方法はスラグを水中に浸漬するため、上記した強アルカリ水が発生するという問題があった。

【特許文献1】特公平5-42380号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0005】

従って本発明の目的は、CaOを含む高温のスラグを、アルカリ水を発生させることなく冷却すると同時に炭酸化することができ、しかも粉塵の飛散も抑制することができるスラグの処理方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記の課題を解決するためになされた本発明は、温度が800以上の製鋼スラグや溶銑予備処理スラグを、冷却装置の内部で移送しつつ冷却する工程において、スラグ温度が600以上の高温域で散水を行い、冷却装置の入口側では水性ガス化反応を進行させ、出口側ではシフト反応を進行させて炭酸ガスを発生させることにより、スラグ中のCaOを炭酸化するスラグの処理方法であって、該冷却装置として、回転シェルの内部でスラグを攪拌しながら出口に向かって移送するロータリークーラー、または、シェルの内部に設けた振動板の下方から冷却風を吹き込んでスラグを移動させ出口に向かって移送する流動式振動クーラーを使用することを特徴とするものである。

40

## 【0007】

冷却装置としては、回転シェルの内部でスラグを攪拌しながら出口に向かって移送するロータリークーラーを使用することができる。また冷却装置として、シェルの内部に設けた振動板の下方より冷却風を吹き込んでスラグを流動させながら出口に向かって移送する流動式振動クーラーを使用することもできる。

## 【0008】

50

水性ガス化反応を進行させるためには炭素が必要であるため、スラグ中の炭素量が少ない場合には、直接炭酸ガス源として炭酸ガスを含むガスを冷却装置に追加して吹き込むか、高温スラグに炭素源を添加したうえで冷却装置の内部に投入することが好ましい。この場合の炭素源としては、グラファイト、石炭灰のいずれかを使用することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明のスラグの処理方法によれば、温度が800以上の高温スラグを冷却装置の内部で移送しつつ冷却する際に、600以上の高温域で散水を行う。これにより冷却装置の入口側では $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ の水性ガス化反応が進行する。この反応は吸熱反応であるから、600以上の高温域において迅速に進行する。

10

【0010】

また散水された水は瞬時に気化してスラグを冷却し、冷却装置の出口側ではスラグ温度は600未満にまで低下する。このため出口側では発熱反応である $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ のシフト反応が迅速に進行し、炭酸ガスを発生させる。発生した炭酸ガスはスラグ中の未反応CaOと反応してCaCO<sub>3</sub>を生成する。このようにしてスラグは冷却されると同時に炭酸化処理され、それ以上のエージング処理を施すことなく路盤材などにそのまま有効利用することができる。

【0011】

上記のように、本発明は冷却装置の内部で冷却と炭酸化を進行させるので、粉塵が飛散することがない。本方法は、例えば鉄鋼の溶銑予備処理スラグのように、飛散し易いキッシュグラファイトを含むスラグには極めて適したものである。即ち、これまでの冷却方法では、キッシュグラファイトの飛散自体が問題となるが、これを飛散させることなく、かつ、反応に有効利用するからである。また600以上の高温域で散水を行うために散水された水はその大部分が瞬時に気化し、冷却装置出口側から流出するような水が発生しない。このために従来のように冷却工程において強アルカリ水が発生することはなく、処理設備の腐食のおそれがないうえに、スラグ全体が強アルカリ化することもない。従って中和に必要な薬品コストが不要となる。

20

【0012】

なお、スラグ中の炭素はグラファイトとして析出しているものであり、反応の比表面積が大きく、水性ガス化反応を生じるのに適している。溶銑予備処理スラグには多く含まれているが、製鋼スラグでは含有量が少ない場合があるため、炭酸ガスを含むガスを直接追加して吹き込むか、グラファイト、石炭灰などの炭素源を高温スラグに添加すれば、水性ガス化反応を円滑に進行させることができる。石炭灰には15%程度の炭素が含有されている。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明の好ましい実施形態を説明する。

製鋼工程や溶銑予備処理工程から排出される1200～1600の高温のスラグを、図1に示すようにスラグパン1から冷却ピット2に流下させ、先ず一次冷却が行う。本発明で処理対象とする高温のスラグは、炉または鍋から排出された製鋼スラグや溶銑予備処理スラグなどであり、製鋼スラグには転炉吹錬スラグ、溶銑予備処理スラグには溶銑脱リンスラグ、溶銑脱硫スラグなどが含まれる。

40

【0014】

これらの製鋼スラグまたは溶銑予備処理スラグ中には、溶銑中に吹き込まれたCaOの微粉末の一部が未反応のフリーCaOとして含有されている。なお、炉や鍋から排出されるスラグの温度はスラグの種類により異なるが、一般的には製鋼スラグでは1400～1600であり、溶銑予備処理スラグでは1200～1400である。一次冷却はこのような高温のスラグ温度を800～1250程度にまで降下させる目的で行われるものであり、高温のスラグは冷却ピット2上で均一な厚さに掻き均され、大きな塊や地金を取り除かれる。さらに溜り水や流出水を発生させない範囲で散水ノズル3から冷却水を噴霧

50

する。このとき、噴霧した冷却水が瞬時に蒸発してスラグから気化熱を奪い、スラグを冷却する。

【0015】

次に冷却ピット2からパワーショベル等の適宜の機器によりスラグを取り出し、冷却装置10において二次冷却を行う。冷却装置10の前段にはホッパー11が設置されており、その表面にはグリズリーと呼ばれる篩分け用の格子12が傾斜状態で設けられている。一次冷却を終えたスラグ中の地金大塊はこの篩分け格子12によって分離され、グリズリーを通過した小径のスラグのみが振動フィーダー13によって冷却装置10に投入される。冷却装置10に入るときのスラグ温度は800以上とすることが必要である。これよりも低温では水性ガス化反応が進行しにくいからである。

10

【0016】

二次冷却のための冷却装置10としては様々な形式のものを用いることができるが、この実施形態では図2に示す筒型ロータリークーラーの冷却装置10が用いられている。これはケーシング14を水平面に対してわずかに傾斜させた軸線のまわりに回転させ、その内部に追加する炭酸ガスを含むガスを吹付ける冷却風吹付け手段15を設けたものである。追加する炭酸ガスを含むガスを吹付ける冷却風吹付け手段15はケーシング14の中心を貫通するように設置されており、下方に延びたノズルからスラグに向かって炭酸ガスを含むガスを吹きつけ、内部のスラグを冷却する構造のクーラーである。スラグはケーシング14の回転に連れて徐々に出口16の方向に移動しながら冷却されて行く。

【0017】

20

なお二次冷却のための冷却装置10としては、このようなロータリー型の冷却装置のほか、図3に示すようにケーシング14の内部に冷却風吹付け手段15と振動板17とを備えた振動冷却コンベヤを使用することもできる。振動板17の下方から吹き上がる冷却風によってスラグは流動しながら出口16の方向に移動して行く。いずれの場合にも冷却装置10を使用するのは、スラグの保有熱を有効利用して以下に述べる水性ガス化反応およびシフト反応を進行させるためである。また密閉構造の冷却装置10を使用することにより、水性ガス化反応によって生成されるCOが周囲の雰囲気中に放出される危険も防止することができる。

【0018】

図2や図3に示すように、本発明では冷却装置10の内部に散水ノズル18を設置し、移送されるスラグに散水する。この散水ノズル18はスラグ温度が600以上の高温域に設置されるものであり、図示のように冷却装置10の入口に近い部分に設置することが好ましい。入口側で散水による蒸発潜熱でスラグを冷却するために、スラグの温度低下に応じた散水量が必要となる。例えば、スラグ処理量10t/h、比熱1.0kJ/kg、1000のスラグを700まで冷却するためには、スラグから3.0MJ抜熱する必要があり、2256kJ/kgの蒸発潜熱の有する水1.3t/hの散水で冷却できる。散水された水はスラグ中のCと反応し、 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ の水性ガス化反応が進行するが、この反応は平衡温度が662の吸熱反応であるから、スラグ温度が600以上の高温域において迅速に進行する。

30

【0019】

40

水性ガス化反応により生成されたガスは排ガスプロア19が設置された出口側に移動する。一方、スラグは冷却装置10の内部を移動する間に緩冷却されて行く。このため冷却装置10の出口側は低温域となり、 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ のシフト反応が進行して、炭酸ガスを発生させる。この反応は平衡温度が687の発熱反応であるから、低温域において迅速に進行する。発生した炭酸ガスはスラグ中の未反応CaOと反応してCaCO<sub>3</sub>を生成し、スラグは炭酸化処理される。

【0020】

このようにして冷却装置10の内部で冷却されると同時に炭酸化処理されたスラグは、出口16から排出される。このスラグは、それ以上のエージング処理を施すことなく路盤材などにそのまま有効利用することができる。なお、冷却装置10の内部ガスは排ガスブ

50

ロア 19 により吸引され、サイクロン集塵機 20 により集塵されたうえで外部に排出される。

次に本発明の実施例を示す。

【実施例】

【0021】

溶銑予備処理工程から排出された温度が約 1200 の高温スラグを、図 1 に示した冷却ピットで一次冷却したうえで、図 2 に示した筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 に投入し、冷却と炭酸化を行った。筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の直径は 1.93 m、長さは 7.4 m であり、中心軸は水平面に対して 1/100 の勾配で傾斜させてあり、回転速度は 1.0 rpm である。筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の内部に設置された冷却風吹付け手段 15 からスラグに向けて 143 m<sup>3</sup>/h の冷却風を吹付けるとともに、筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の入口付近に設けた散水ノズル 18 から、スラグに向けて 1.1 ~ 1.8 t/h の冷却水を散水した。なお、設備保護のために 30 t/h の冷却水を用いて筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 本体冷却のための別途外部冷却を行っている。散水ノズル 18 から散水された 1.1 ~ 1.8 t/h の冷却水の大部分は直ちに気化し、残りはスラグに含まれた状態で排出され、冷却装置出口側からは冷却水は流出しない。

10

【0022】

スラグ処理量、散水量、筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の入側スラグ温度を表 1 に示すように様々に変化させ、筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の出側スラグ温度を測定した。また筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の入側スラグ中のフリー CaO 濃度と、出側スラグのフリー CaO 濃度とをそれぞれ測定し、表 1 にまとめた。

20

【0023】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
スラグ処理量 (t/h)	10	10	10	12	12
散水量 (t/h)	1.2	1.1	1.4	1.8	1.6
入側スラグ温度 (°C)	945	1054	983	922	967
出側スラグ温度 (°C)	213	172	88	90	168
入側スラグf-CaO濃度 (%)	8.5	6.3	7.6	7.2	5.7
出側スラグf-CaO濃度 (%)	4.3	2.8	3.6	2.6	2.8

30

【0024】

表 1 に示されるように、実施例によれば筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の内部でスラグ温度は大幅に低下するとともに炭酸化され、スラグ中のフリー CaO 濃度がほぼ半減した。なお散水量が多くなるほど出側スラグのフリー CaO 濃度が低くなる傾向が認められた。また筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の出側から排出されるガス中の CO 濃度を測定したところ約 10 ppm であったが、筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の中央部分からサンプリングした雰囲気ガス中の CO 濃度は約 10% (10<sup>5</sup> ppm) であり、筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の内部において水性ガス化反応およびソフト反応が進行していることが確認できた。本発明の処理は筒型ロータリークーラーの冷却装置 10 の内部で進行するため、粉塵が周囲に飛散することはなかった。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】本発明の実施形態の説明図である。

【図 2】筒型ロータリークーラーの冷却装置を示す断面図である。

【図 3】箱型シェルを有する振動冷却コンベヤの冷却装置を示す断面図である。

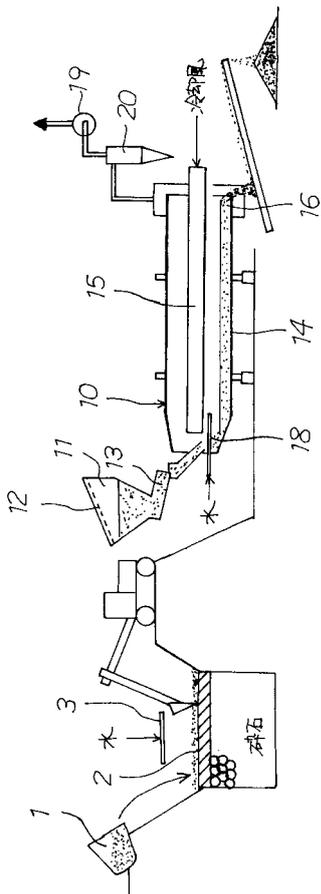
【符号の説明】

50

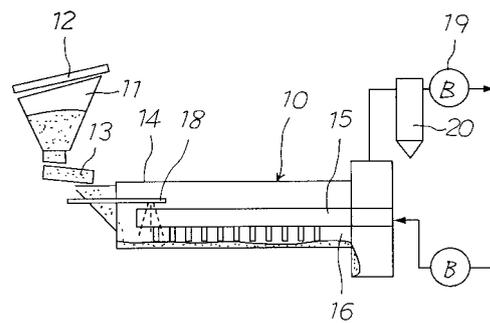
【 0 0 2 6 】

- 1 スラッグパン
- 2 冷却ピット
- 3 散水ノズル
- 10 冷却装置
- 11 ホッパー
- 12 篩分け用の格子
- 13 振動フィーダー
- 14 ケーシング
- 15 冷却風吹付け手段
- 16 出口
- 17 振動板
- 18 散水ノズル
- 19 排ガスプロア
- 20 サイクロン集塵機

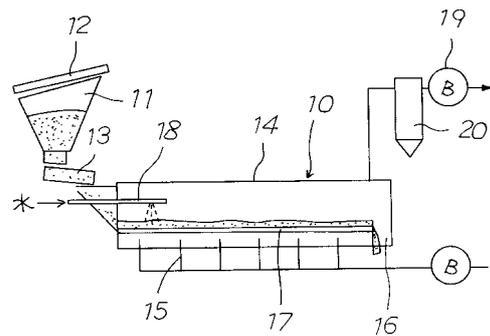
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 1 C 5/28 (2006.01) C 2 1 C 5/28 C

(72)発明者 天田 克己  
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 佐久間 誠也  
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 3 8 2 3 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 3 8 2 3 4 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 8 4 6 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 2 6 7 4 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 2 7 0 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 3 1 4 8 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 0 0 2 3 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 0 1 7 7 6 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 2 3 8 5 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 4 B 2 / 0 0 ~ 3 2 / 0 2