
循環型社会に貢献する鉄鋼スラグの再資源化技術

Slag Re-utilization Technologies in Kawasaki Steel Contributing to Establishment of Recycling-based Society

櫻谷 敏和(Toshikazu Sakuraya)

要旨：

日本が目指す循環経済社会における鉄鋼業の課題の一つは、大量に副生する鉄鋼スラグの再資源化である。川崎製鉄では製鋼プロセスの変革を踏まえた製鋼スラグの製鉄工程内リサイクルを強力に推進してきた。転炉スラグ全量の焼結工程リサイクルを実現に加えて、ステンレス鋼製精錬スラグの再資源化システムを世界に先駆けて確立した。製鋼スラグの一部と高炉スラグは有用な土木建築資材として活用すべく、利用技術開発と関連業界との連携確保に留意した活動を展開している。天然資材の節減、天然資材にない特性の活用の二つの視点から、需要家に評価される分野への展開を重視している。高炉スラグに関しては、セメント素材、軽量土木資材への利用を重視するとともに、断熱性ロックウール製造に注力している。製鋼スラグについては港湾土木資材としての活用を目指す開発を推進している。

Synopsis：

Japanese society is now moving to establish a recycling-based society. One of the most important tasks of Japanese steel industry to contribute to this movement is to develop technologies and systems, by which the full re-utilization of iron slag and steelmaking slag is realized. In Kawasaki Steel, the recycling of steelmaking slag in ironmaking process as valuable resources has been strongly investigated based on innovations in steelmaking technologies. Based on the recycling system established several years ago, all the converter slag has been re-utilized in a sintering process. A full re-utilization system for stainless steel refining slag has also been constructed recently. The remaining parts of the steelmaking slag and all of the ironmaking slag are used as valuable materials for civil engineering and construction works. For improving slag utilization in these fields, R&D activities by ourselves with the collaboration of several partners have been carried out. Contribution to the preservation of natural resources is the one of the key words for these activities, and the presentation of new technologies, which can be realized by the special features of slag materials, is another one. Utilization of ironmaking slag as a material for a high performance cement, light weight aggregates and rockwool suitable for high performance heat insulating product, is

considered to achieve the key words. Intensive works for realizing the usage of steelmaking slag in port construction works are continued.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Slag Re-utilization Technologies in Kawasaki Steel Contributing to Establishment of Recycling-based Society



櫻谷 敏和
Toshikazu Sakuraya
技術総括部 主査(部長)

要旨

日本が目指す循環経済社会における鉄鋼業の課題の一つは、大量に副生する鉄鋼スラグの再資源化である。川崎製鉄では製鋼プロセスの変革を踏まえた製鋼スラグの製鉄工程内リサイクルを強力に推進してきた。転炉スラグ全量の焼結工程リサイクルを実現に加えて、ステンレス鋼製精錬スラグの再資源化システムを世界に先駆けて確立した。製鋼スラグの一部と高炉スラグは有用な土木建築資材として活用すべく、利用技術開発と関連業界との連携確保に留意した活動を展開している。天然資材の節減、天然資材にない特性の活用の二つの視点から、需要家に評価される分野への展開を重視している。高炉スラグに関しては、セメント素材、軽量土木資材への利用を重視するとともに、断熱性ロックウール製造に注力している。製鋼スラグについては港湾土木資材としての活用を目指す開発を推進している。

Synopsis:

Japanese society is now moving to establish a recycling-based society. One of the most important tasks of Japanese steel industry to contribute to this movement is to develop technologies and systems, by which the full re-utilization of iron slag and steelmaking slag is realized. In Kawasaki Steel, the recycling of steelmaking slag in ironmaking process as valuable resources has been strongly investigated based on innovations in steelmaking technologies. Based on the recycling system established several years ago, all the converter slag has been re-utilized in a sintering process. A full re-utilization system for stainless steel refining slag has also been constructed recently. The remaining parts of the steelmaking slag and all of the ironmaking slag are used as valuable materials for civil engineering and construction works. For improving slag utilization in these fields, R&D activities by ourselves with the collaboration of several partners have been carried out. Contribution to the preservation of natural resources is the one of the key words for these activities, and the presentation of new technologies, which can be realized by the special features of slag materials, is another one. Utilization of iron-making slag as a material for a high performance cement, light weight aggregates and rockwool suitable for high performance heat insulating product, is considered to achieve the key words. Intensive works for realizing the usage of steel-making slag in port construction works are continued.

1 諸 言

鉄鋼生産の上流工程、すなわち、製鉄、製鋼プロセスにおいては、鋼材の品質保証と操業の安定性の観点から、熔融スラグの量と化学成分を制御した操業が重要な役割を担っている。高炉スラグに求められる機能は、鉄鉱石とコークスに起因する SiO_2 、 Al_2O_3 などの岩石成分を適当な流動性を有する融体として高炉から排出することと、溶鉄中の S を反応除去することである。鋼材の品質を定める製鋼プロセスにおいては、P、S などの不純物成分の反応除去、合金成分制御に関わる精錬剤の役割をスラグが担っている。スラグの成

分設計においては、溶鉄との反応性と同時に、操業の安定性の観点から反応容器内張り耐火物との反応を抑制する視点も重要である。製鉄工程内においては、スラグは鉄鋼原料中の不純物を稀釈含有する単なる余剰発生物とみなされるのではなく、鉄鋼生産プロセスの鍵を握る副資材として厳密に管理されているものである。

しかしながら、製鉄工程での役割を終えたスラグは鉄鋼生産の目的外副産物とみなされ、その有効な利用先が見い出されない限りは産業廃棄物であるとの法律的定義を免れない位置付けとなる（廃棄物の処理および清掃に関する法律）。鉄鋼トンあたり、400 kg 強と大量に発生するスラグはリサイクル利用を推進すべき物質として、「再生資源の利用の促進に関する法律」（略称、リサイクル法）の指定副産物となっている。2000 年に成立した「循環型社会形成推進基本法」においては、廃棄物、副産物のリサイクル推進のみならず、

* 平成12年10月10日原稿受付

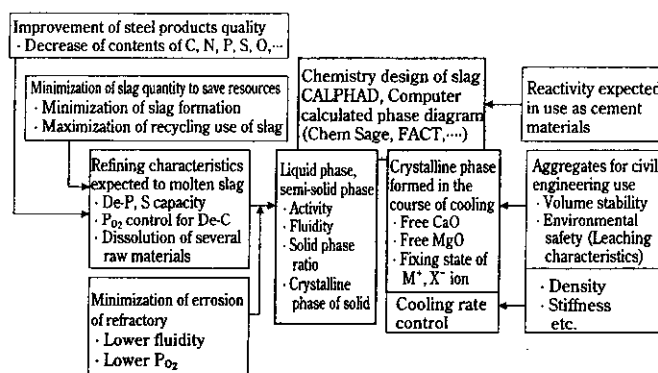


Fig. 1 Factors considered in promotion of slag usage

その 3R (Reduce, Reuse, Recycle) 活動が産業界にも求められている。スラグを有用な資源として鉄鋼生産プロセスの中で recycle することによってその発生量を reduce し、製鉄工程への天然資源の投入を抑制するためには、プロセスの中で果たすスラグの役割の深い理解が必要である。また、製鉄所外で天然資源に代わる土木建築資材として有効利用を図るためには、用途に応じた資材の物理的・化学的特性を考慮した造り込みが必要である。いずれの観点にしろ再利用—recycle—目的を総合的に考慮したスラグの設計、製造がますます重要になる。

川崎製鉄においては、製鉄所拡張工事にともなう土木用途への大量のスラグ利用が終わった 1970 年代半ばから、スラグの土木建築資材としての有効利用技術を追求してきた。その一方で、高級鋼の生産に必要とされる製鉄プロセスの変革と、そこで必要とされる精錬スラグの機能の追求を継続してきた。合わせて、1980 年代後半より資源の有効利用と副産物の減量を意図したスラグの製鉄工程内リサイクル極大化技術を検討した。その結果、現在では業界トップクラスの製鉄所内外のスラグ再利用実績を上げるに至り、産業廃棄物としての最終処分量ゼロの状況を確認した。

本報告では、固体スラグの再利用に関わる因子と、鉄鋼生産技術から要請される熔融スラグが有すべき特性との両立を考慮したスラグ設計への取り組みを示す。考慮すべき要素技術を Fig. 1 に示す。さらに、固体スラグの特性を有効に生かす土木建築利用技術分野の拡大に向けた活動の一端を紹介する。

2 川崎製鉄のスラグ活用分野の現況

当社は、熱間圧延・冷間圧延鋼板およびステンレス鋼板を主力製品とする千葉製鉄所と、熱間圧延・冷間圧延鋼板に加えて厚鋼板、形鋼、電磁鋼板も生産する水島製鉄所の東西 2 製鉄所体制を取っている。両製鉄所の粗鋼生産 (1999 年度粗鋼生産、約 11 百万 t) にともない、4.0 百万 t の高炉スラグと 1.4 百万 t の製鋼スラグが発生している。大量に発生する鉄鋼スラグを有効な資源として活用することは鉄鋼業に携わる者の大きな使命である。

Fig. 2 に両製鉄所の高炉スラグ利用分野を示す。新鋭セメント工場の過半が西日本に立地する状況を反映して、水島製鉄所は高炉セメント原料となる水砕スラグ製造を基本とする。セメント工場が近隣に存在せず、かつ良質な石材を産出しない千葉県の状況を反映して、千葉製鉄所では路盤材向け徐冷スラグ製造を基本としている。セメントおよび路盤材は公共事業需要に大きく依存する資材であり、1980 年代から 1990 年代半ばまでの需要は高位安定していた。しかしながら、循環経済社会への意識の高まりとともに、両需要分

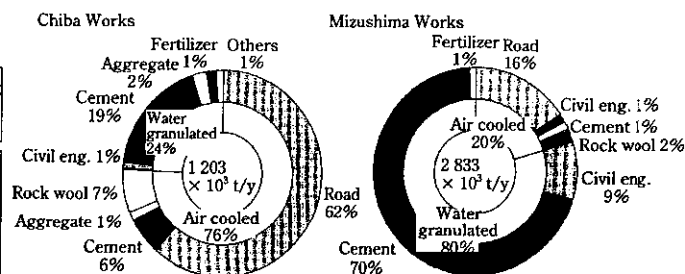


Fig. 2 Utilization fields of BF slag (1999)

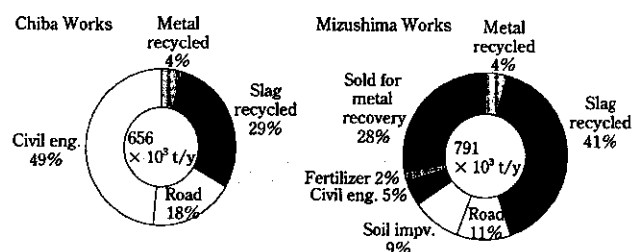


Fig. 3 Utilization fields of steelmaking slag (1999)

野への石灰灰、再生路盤材などの他産業副産物の適用拡大の動きは大きく、かつ公共事業予算の漸減傾向も必然である。今や高炉スラグ利用分野の構造も変革期を迎えていると考えるべきである。循環経済社会の到来は一面では従来のスラグ利用分野への競合副産物資材の参入と捉えられるが、一方では天然資材を基本に製造されていた資材分野への鉄鋼スラグの門戸開放の機会と捉えることもできる。新規分野への参入に際しては、鉄鋼スラグの特徴を生かした利用技術提案、さらには用途に応じたスラグ改質技術の適用が必須である。Fig. 2 ではいまだ比率は小さいものの、将来的な取組みの一端が、天然石材代替のコンクリート用骨材、土木用水砕スラグ砂、および建築用ロックウール製造として示されている。これらの取り組みおよび、アジア諸国のコンクリート構造物の信頼性向上と CO₂ 削減に寄与する水砕スラグ輸出活動については 4 章に詳述する。

Fig. 3 には製鋼スラグ利用分野の現況を示す。製鋼プロセスにおけるスラグの基本的な役割の一つは、高純度高級鋼に要求される S、P などの不純物元素除去機能である。S は CaS として、P は 3CaO・P₂O₅ として除去されるが、CaO を多く含む成分系であることが製鋼スラグの基本的な要件となる。土木建築資材として利用する際、CaO は大気中の H₂O、CO₂ と反応して膨張する容積不安定性を内在しており、エージングによる容積安定化処理がなければ路盤材、骨材などの利用に耐えない資材である。結果として製鋼スラグの一部は埋立て処分に充てざるをえない状況が長く続いていた。川崎製鉄では、Fig. 1 に示される種々の要素技術の検討に基づき、製鋼スラグの約半量は精錬プロセスの要求と両立する形で製鉄プロセスにリサイクルされ、残りの半量は有用な土木資材として社外で利用される状況が達成されている。Fig. 4 に水島製鉄所の例を示す。1994 年以降、製鉄工程内リサイクルの拡大と最終処分量ゼロの状況が確保されている。

Table 1 に 1970 年代半ば以降の川崎製鉄、および鉄鋼業界全体のスラグ利用拡大に関わる主要な活動をまとめた。(社)日本鉄鋼連盟および鉄鋼スラグ協会が関係省庁の協力を得ながら、鉄鋼スラグの道路利用、コンクリート骨材利用、セメント利用、港湾工事利用を推進する一方、(社)日本鉄鋼協会における三次に渡る研究会活動の中でスラグの基本特性の研究と、スラグ発生量抑制技術の検討が

Table 1 History of development of slag utilization in Kawasaki Steel

	1970	1980	1990	2000
Investments relating to blast furnace slag utilization		'75/'82: Water granulation facilities for blast furnaces in Mizushima Works	'84: Foundation of CRC for slag grinding '85: Water granulation facility of No. 6 BF in Chiba Works '87: Foundation of MRC for slag cement production	'99: Fine aggregates production in Chiba Works '96: Shipping loader for export of water granulated slag
Utilization technologies for blast furnace slag		'75/'77 Establishment of water granulated slag utilization tech. in civil works		'96: Increase in slag export to Asian cement industries
Changes in steelmaking processes		Introduction of hot metal pre-treatment system at Chiba Works ('84), and Mizushima Works ('88) '81 Change of SUS production process from EAF to BOF '86 Smelting reduction of pre-reduced Cr-ore for SUS	'92/'93 Construction of fully pre-treating system for hot metal '94 Application of CALPHAD method to slag design	
Utilization technologies for steelmaking slag		'75~ Application of BOF slag to SCP (within steel works) → SCP (public utility) '84 Trial of BOF slag recycle to sintering '86 Hardening tech. for SUS slag	'98~ Development of hardening tech. for PT slag '94 Establishment of all the BOF slag recycle to sintering ladle slag recycle to several steelmaking process '96 Establishment of fully utilizing system for SUS slag based on recycle in ironmaking process and aggregate use	
Joint activities of steel industry on standardization and research on slag (JISF, Nippon Slag Association, JSIJ)		'79 JIS A5015 for BF slag aggregates for road '76 JIS A5011 for BF slag crude aggregate for concrete → '81 Revised JIS A5011 including BF slag fine aggregate (50 JIS R5211 for slag cement) → '79 Revised JIS R5210 for Portland cement permitting → '95 JIS A6206 for GGBS for concrete additive BF slag mixing	'92 Revised JIS A5015 including steelmaking slag '90 Manual for water granulated slag use in civil construction works '99 Manual for steelmaking slag use in port construction works '77/'82 Res. group on fundamental study for effective utilization of slag '93/'97 Res. group on fundamental and application of slag	

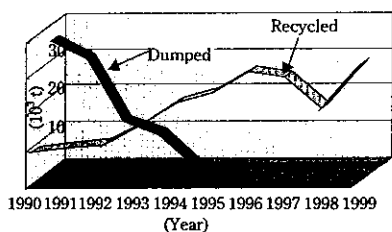


Fig. 4 Decrease of dumped amount of steelmaking slag with an increase in its recycled use in ironmaking process at Mizushima Works

なされてきた経緯が示されている。川崎製鉄もこれらの業界活動の成果の共有だけに留まらず、各種の有効利用技術開発に取り組んできた。

高炉スラグ利用に関しては、国内セメント企業、建材企業との共同事業による高付加価値製品分野への展開を図っている。瀬戸内海などの天然砂採取規制の下で脚光を浴びている土工用水砕利用技術²⁾、および水砕スラグ、製鋼スラグのサンドコンパクションパイル工法 (SCP) 資材としての活用技術³⁾ を 1970 年代後半にすでに確立していたことも特筆される。

製鋼スラグはその製造 (発生) と利用を、製鋼プロセスの状況に応じて的確に検討すべき資材である。川崎製鉄における最近の製鋼プロセス変革の大きなポイントは、高純度鋼の高効率製造を支える溶銑予備処理プロセスの導入^{4,5)} と、省エネルギー型ステンレス鋼 (SUS) 精錬プロセスの建設^{6,7)} である。これらの精錬技術は精密なスラグ成分制御を必要とする。これにスラグの有効利用の思想を付加したことが、スラグの最終処分量ゼロの達成と、世界に先駆ける SUS 精錬スラグの 100% 有効利用技術確立に大きく寄与することになった。その背景には熱力学データベースに基づく計算状態図 (CALPHAD) 手法⁸⁾ を多面的に活用したスラグ設計技術の確立がある。

3 製鋼スラグの製鉄工程内リサイクル極大化技術

3.1 溶銑予備処理技術にリンクした製鋼スラグリサイクル

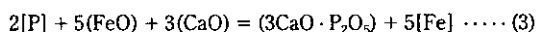
1980 年代以降、高加工性鋼板、ラインパイプ用鋼板、高級電磁鋼板などに求められる鋼材中の P, S 成分の低減ニーズは大きい。日本鉄鋼業全体の不純物濃度低減の動向に関する雀部のまとめ⁹⁾ によれば、求められる精錬限界値は、(1), (2) 式のように年とともに指数関数的に厳しくなっている。

$$\log[\text{ppmP}] = -0.0551X + 110.716 \dots \dots \dots (1)$$

$$\log[\text{ppmS}] = -0.0521X + 103.903 \dots \dots \dots (2)$$

X: calendar year (A.D.)

この要求に応えるためには、CaO を主体とする製鋼スラグ量を大幅に増大させる必要がある。Healy の式¹⁰⁾ として示される脱 P 反応平衡式¹¹⁾ に明らかなように、



$$\log\left(\frac{[\% \text{P}]}{[\% \text{P}]}\right) = 2.5 \log(\% \text{T.Fe}) + 0.08(\% \text{CaO}) + 22350/T - 16.0 \dots \dots \dots (4)$$

すべての精錬機能を高温の転炉精錬に委ねていた旧来の製鋼プロセ

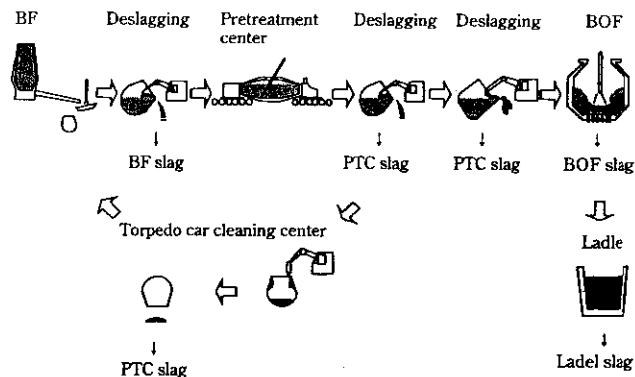


Fig. 5 Flow diagram of steelmaking process

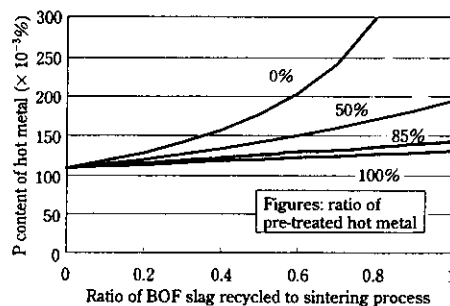


Fig. 6 P content of hot metal affected by ratio of BOF slag recycled and that of hot metal pre-treated

スからの変革がなければ、ここ 20 年の間に製鋼スラグ量は大幅な増大を示したはずである。溶銑予備処理は、低温下の (FeO) を多量に含むスラグを使用した精錬が脱 P 用の (CaO) 削減に有効であるとの (4) 式の思想を具現化した技術である。本技術を核とした分割精錬¹²⁾ の実現が、土木資材としての有効利用に難のある転炉スラグの大量発生という破局的な状況の回避に大きく寄与した。1980 年代に鉄鋼各社は高級高純度鋼の精錬を対象に溶銑予備処理技術の開発に取り組み、川崎製鉄もトビードカーによる CaO 系フラックスを用いた同時脱 P 脱 S 技術を実現した。さらに、CaO 資源利用量の削減、製鋼プロセス操業の安定性確保の視点から、1990 年代初頭に全量予備処理体制をいち早く確立した。

Fig. 5 に当社の製鋼プロセスの流れ図を示す。分割精錬プロセスから発生する脱 Si スラグ、予備処理 (脱 P・脱 S) スラグ、転炉スラグ、取鍋スラグを分別回収・管理する工程努力の下で、各々のスラグの特性に応じた有効利用技術の開発に取り組んだ。塩基度 (CaO/SiO₂) の小さな脱 Si スラグ、Al₂O₃ 成分に富む取鍋スラグは膨張性の起因となるフリー CaO の含有量が小さく、土木用途に向けられる。脱 P 機能を要求されている予備処理スラグと転炉スラグは CaO 分が高く、土木資材としての適性に欠ける。転炉スラグは CaO、MgO、Fe₂O₃、MnO などの有用成分を製鉄原料として再活用する観点から、焼結、高炉工程へのリサイクルが図られている^{12,13)}。ただし、転炉スラグに含まれる P₂O₅ は、そのすべてが高炉で還元され、溶銑 P 濃度の上昇は不可避である。低温下の溶銑脱 P 反応の効率が熱力学的に優れており、全量予備処理体制の下では小さな CaO 原単位で所定の脱 P 操作が可能となる。逆に溶銑予備処理比率が小さく、非予備処理溶銑が混在する場合は、溶銑中の P が濃化していく可能性が高い。転炉スラグの高炉・焼結へのリサイクル比率と溶銑予備処理比率を変数とした物質収支計算に基づく溶銑中 P 濃度の試算を Fig. 6 に示す。溶銑予備処理比率が 80% 以下では溶銑 P の上昇が著しく、全体としての脱 P 負荷・コストが大

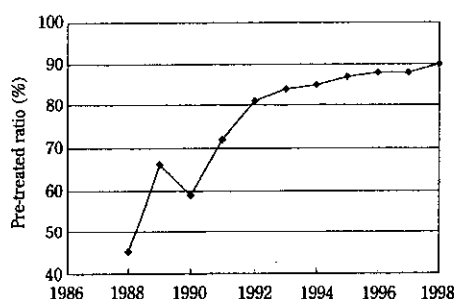


Fig. 7 Trend of hot metal pre-treatment ratio at Mizushima Works

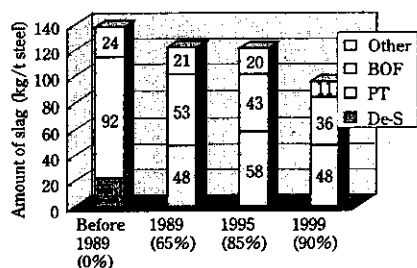


Fig. 8 Decrease of a generation amount of steelmaking slag with an increase of PT ratio in Kawasaki Steel

きく、転炉スラグリサイクルの工程化は困難であると判断される。Fig. 7 に水島製鉄所の溶鉄予備処理比率の推移を示すが、1992 年に 80% に到達し、1998 年以降、90% 以上の比率が確保されている。この状況を踏まえ、1994 年以降は転炉スラグの 100% リサイクルが工程化された。さらに、取鍋スラグの内、含有 Al_2O_3 の低い部分も焼結・高炉プロセスにリサイクルされるに至っている。Fig. 8 に水島製鉄所の製鋼スラグ発生、リサイクルの推移を示す。高級鋼ニーズの増大にもかかわらず製鋼スラグ発生量が漸減し、かつその約半量が製鉄工程にリサイクルされ、見かけの製鋼スラグ発生原単位が粗鋼トンあたり 68 kg と 1980 年代に比べ半減している。この成果は全量溶鉄予備処理体制を構築した製鋼プロセス変革の賜物の一つである。現在では土木資材として外部利用に向けられるのは P_2O_5 濃度が高く焼結、高炉での再利用が本質的に困難な予備処理スラグのみとなっている¹⁴⁾。

3.2 スラグ設計に対する計算状態図手法の活用

さらなる高純度鋼ニーズに対応する中で、次の二つが今後の重要課題となる。

- (1) 反応効率に優れたスラグ設計に基づくスラグ原単位の削減
- (2) 容積安定性に難のある溶鉄予備処理スラグ組成を、反応効率を犠牲にすることなく改良すること

より具体的には、精錬反応の場合は CaO が十分に滓化・溶融すること（これは土木資材としての利用の障害となる未滓化 CaO の残存抑止策にもなる）と、溶融スラグ冷却途上のフリー CaO 晶出が抑制されることの 2 つの要求を満たすスラグ設計技術の確立である。

多成分系のスラグの熱力学的特性、物理特性を広い温度範囲にわたって状態図の形に定めるのはきわめて困難であり、精錬プロセスの変化に応じたスラグ設計は試行錯誤に留まっていた。1980 年代後半から、非理想溶液熱力学モデルによる熱力学的平衡計算を多成分系にも可能とする計算機モデルが開発され、実用に供されてきた⁸⁾。川崎製鉄においても 1990 年代初頭よりこのモデルの導入を図

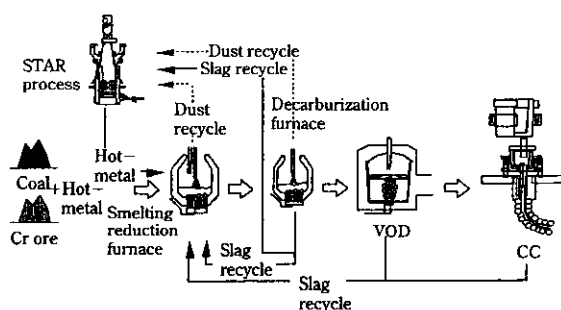


Fig. 9 Slag and dust recycle process for stainless steelmaking at Chiba Works

り、スラグ理論分野も含めた広い分野での活用を推進してきた¹⁵⁾。イオン性融体であるスラグに適合する Gaye モデル¹⁶⁾を活用する“ChemSage”¹⁷⁾ プログラムにより、スラグ組成、温度を変数とした液相比などの算出が可能となる。 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-FeO-MgO-MnO-P_2O_5$ 、8 成分系の計算に基づく転炉スラグの塩基度とフリー CaO 存在量の関係が実測値と良く整合するとの知見¹⁸⁾などをきっかけに本計算ツールの活用を推進してきた。その典型的な成功例はステンレス鋼生産プロセスにおけるスラグ組成の精密制御技術である。

3.3 Cr 鉍石溶融還元・ステンレス鋼精錬プロセスにおけるスラグコントロール

千葉製鉄所リフレッシュ計画の一環として、Cr 鉍石溶融還元→転炉脱炭→VOD プロセスを基本とする新しいステンレス鋼精錬プロセスが 1994 年に稼動した⁷⁾。Fig. 9 にプロセスの概要を示す。本プロセスは Cr 鉍石溶融還元にもなう排出エネルギーの回収、溶融還元炉における多様な原料処理といった省エネルギー特性に優れるとともに、脱炭炉スラグの溶融還元炉リサイクルなど、省資源にも優れた特徴を有している。その一方で、Cr 鉍石を主原料とするため、スクラップベースの電気炉法に比べスラグ生成量は多くなる。このスラグを 100% 有効活用する技術の確立が強く望まれた。ステンレス鋼スラグ有効利用の基本的な考え方は次の通りである¹⁹⁾。

- (1) 溶融還元炉スラグは Cr 鉍石、炭材から持ち込まれる MgO 、 Al_2O_3 濃度が高く、かつ鉍石品位や操業の変動により成分変動幅が大きい。高炉の Al_2O_3 負荷を考慮するとこのスラグの製鉄工程リサイクルは困難であり、路盤材などの外部利用が必要である。溶融還元処理を経るため (T)Cr 含有量もきわめて低く環境負荷の問題もない。
- (2) 脱炭炉スラグは CaO 成分に富み、 Al_2O_3 濃度は低く、製鉄工程、あるいは溶融還元炉へのリサイクルを強化すべき素材である。

溶融還元炉操業は二次燃焼率を高めた高熱負荷操業を必要とする。また、Cr 鉍石の溶解を促進する流動性の確保に留意したスラグ設計も必要である。これらの要求は炉耐火物にとって過酷なものである。 MgO 系耐火物の溶損防止策として、 MgO 飽和のスラグ組成に制御する手法の採用も必要である。しかしながら、過剰の MgO 成分は路盤材の容積不安定性の起因となるフリー MgO の生成を加速する。精錬反応性の確保、耐火保護機能、土木資材としての特性確保といったスラグに対する多様な要求を満たし、かつ多様な原料の連続投入操業を考慮したスラグ設計の最適化は試行錯誤の下ではきわめて困難である。 $Al_2O_3-CaO-MgO-SiO_2-Cr_2O_3$ 、6 成分系の計算状態図手法の活用と、フリー MgO 濃度と膨張の関係などの実験データの積み上げにより、すべてを満足するスラグ設計手法が

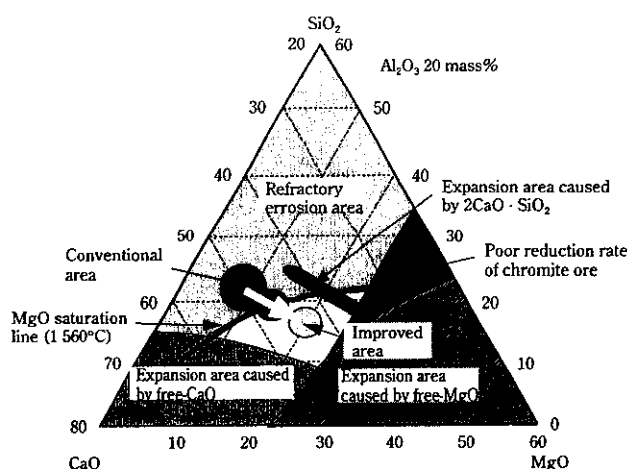


Fig. 10 Optimized slag composition area for stabilizing an operation of chromite ore reduction and suppressing expansion property of slag

確立された²⁰⁾。この設計手法によって見出された新しいスラグ組成領域を Fig. 10 に示す。同図を指針に、操業の時間帯全般にわたって MgO、Al₂O₃ などのスラグ組成を逐次微妙に制御する技術が工程化されている。特筆すべきはスラグ組成制御用の資材として、VOD スラグに加えて MgO-C、Al₂O₃-C 系の耐火物の有効利用も可能としていることである。本技術の確立により、脱炭炉スラグの一部が高炉、および STAR 炉（ダスト処理炉）にリサイクルされる一方で、残りのすべてのステンレス鋼スラグが、熔融還元炉スラグとして路盤材に有効利用される体制となった。千葉製鉄所固有のステンレス鋼製・精錬プロセスに負う部分があるとはいえ、世界で初めてステンレス鋼スラグの 100% 有効利用体制が確立された。

4 スラグの特性を生かした土木建設資材としての活用

Table 1 に示したとおり、高炉スラグ、製鋼スラグのセメント、土木資材分野での活用技術開発は鉄鋼業界の共通課題として取り組まれてきた。過去においては再利用分野への他産業副産物の参入も少なく、セメント、路盤材分野における鉄鋼業界のスラグ活用開拓努力への評価は高いものであった。しかしながら、循環経済社会の到来とともに、たとえばセメント原料分野における石灰石、路盤材分野における建設廃材などの登場があり、これらとの共存を考慮すべき状況になっている。したがって、他副産物を凌駕するスラグの特性を生かした新しい分野への展開が必須となっている。川崎製鉄においては上述の通り、土木資材としての利用にやや難点のある製鋼スラグの製鉄工程内リサイクルを強力に推進しており、外部利用を考慮すべき資材は高炉スラグと溶銑予備処理スラグの二種類だけに限定できる状況にある。この観点から見た川崎製鉄固有の活動について述べる。

4.1 セメント資材としての高炉スラグの利用拡大

高炉水砕スラグは潜在水硬性を有し、4000 ブレイン程度に粉碎の上、ポルトランドセメントに混合された高炉セメントとして広く活用されている。高炉セメントはセメント製造時の CO₂ 抑制に有効、初期凝結速度が小さいため、ひび割れ抑制を通じてコンクリートの信頼性向上に有効との評価がなされ、21 世紀の資材であるとの評価もある²¹⁾。現在の国内セメント需要量、約 70 百万 t の中 25% 程度が高炉セメントとなっている。川崎製鉄ではセメント企

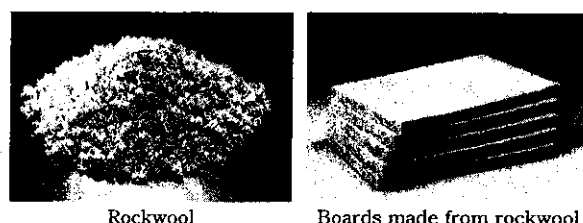


Photo 1 High performance products made from rockwool

業との共同事業として、製鉄所内で約 20 万 t/y（千葉リバーメント（株））、約 36 万 t/y（水島リバーメント（株））の高炉水砕スラグを高炉セメント向けに加工している。さらに、九州地区のセメント工場向けに 100 万 t/y 程度の販売を行っている。しかしながら、国内セメント総需要量の漸減もあり、現状の水砕スラグ需要を大きく超える状況は想定しがたい。

この判断の下、数年前から ASEAN 諸国を中心とする環太平洋地区のセメント製造会社向けの輸出を強化している。1999 年度の輸出量は 70 万 t を超えている。台湾、シンガポール、マレーシア、フィリピンなどの諸国は亜熱帯地域に属し、コンクリート施工、コンクリート構造物の寿命に大きな課題を抱えている²²⁾。日本でも夏季の施工においては初期凝結速度を抑制した暑中セメント使用と適切なコンクリート養生指針の遵守を求められるが、亜熱帯諸国ではこれ以上の厳しさが本来求められるべきであると推測される。高炉を持たないこれらの国々にとっては高炉セメントは新素材ではあるが、凝結発熱が小さい、高温海水への耐久性に優れるなどの高炉セメントの優れた特性を客先と共同で検討し、その評価を高からしめる方針で輸出活動の強化を図っている。最終的にはアジア諸国に対して日本鉄鋼業が良質な鋼材と信頼性に優れる高炉セメントの二大資材の供給母体として評価される状況の構築を目指している。スラグ活用分野の中で、最も CO₂ 削減に寄与するものであり、地球環境保全の意味も高い目標である。

4.2 高炉スラグを主原料とする高機能ロックウールの開発

水島製鉄所では建材企業と共同で川鉄ロックファイバー（株）を設立し、熔融高炉スラグの電気炉改質―急冷プロセスによるロックウール製造販売事業を 1989 年に開始した。同社では、Photo 1 に示す保温・断熱材や吸音材として用いられるボード状製品と、耐火被覆吹き付けや建築資材原料用粒状綿の 2 種類の製品を製造している。用途はグラスウールなど他の人造無機繊維と同様であるが、ロックウールの長所である高い耐火・耐熱性、耐水性などを生かした分野で主に用いられている。ロックウールは 400°C 程度の高温でも断熱材としての特性を保持しており、耐火構造部材の表面被覆材や高温に晒される工場設備の保温・吸音材として用いられている。最近では、さらに高い耐熱性を持つ、ビル耐火用に対応したものも開発されつつある。断熱特性は吸水により大きく劣化するため、外部に晒されて使用する部材では耐水性も重要な特性である。この点が解決されると、住宅などの施工方法として最近注目されている外断熱工法への適用拡大も期待される。同社ではこの観点からの技術改良を進めており、24h 吸水率が 0.05% と、従来の撥水材料に比べて 1/10 以下に吸水を抑えた素材の開発に成功している。

一方、ロックウールはグラスウールに比べると密度がやや大きいという欠点があり、住宅用途での使用量はあまり多くなかった。川鉄ロックファイバー（株）では、熔融スラグ物性の制御、製造プロセスの改良などにより、断熱特性を変えずに従来の 30~50% 軽



Photo 2 Blocks formed from steelmaking slag exposed in sea water at Mizushima Works

い成形品の製品化に成功している。これによって、次世代省エネルギー基準に対応する断熱材料として、住宅用途などにも利用が広がりがつつある。ロックウールは原料面だけでなく、省エネルギー用途の面からも環境保全に寄与する資材であり、さらなる特性改善によって用途の拡大を図る方針である。

4.3 土木・建材向け水砕スラグ利用技術の展開

近年、自然環境保護の観点から、コンクリート細骨材、土木資材として利用されてきた海砂、山砂の採掘規制が強まっている。輸入砂導入の動きもあるが地球規模で見て自然破壊につながることに変わりはない。この分野における高炉水砕スラグ活用も重要な課題となる。従来の水砕スラグの主要な用途はセメント原料であり、 $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)$ 比を適切に制御し、かつ水冷条件を制御した軟質軽量資材として製造されてきた。したがってコンクリート骨材のように強度と密度の高さを要求される分野には必ずしも適合しない。千葉製鉄所においては熔融スラグの温度を適切にコントロールできる炉外水砕設備を設置し、水量制御も加味した製造技術の最適化により、コンクリート細骨材に適合する強度、粒度分布を有する硬質水砕の製造を開始している。一方、水島製鉄所では炉外水砕が困難な設備レイアウトを取っており、水砕製造設備稼働の当初より、軽質軟質水砕の土木利用技術を追求してきた。1970年代半ばに、岡山大学、建設省中国地方建設局とともに水島製鉄所が開発した水砕スラグの土木利用技術⁹⁾は、その後鉄鋼業界の共有財産として重用されている¹⁰⁾。天然素材にない特性を付与されている水砕スラグ独自の活用分野は今後さらに広がっていくと期待される。

4.4 溶銑予備処理スラグ固化体製造技術の開発と港湾土木への展開

溶銑予備処理スラグはその精錬反応操作が1300~1400°Cの低温で行われ、かつ脱P・脱S目的のためにCaOを多く含む組成を基本とすることから、未淨化CaOの存在を避けたい。したがって、その容積安定性の確保は困難であり、体積膨張が許容される仮

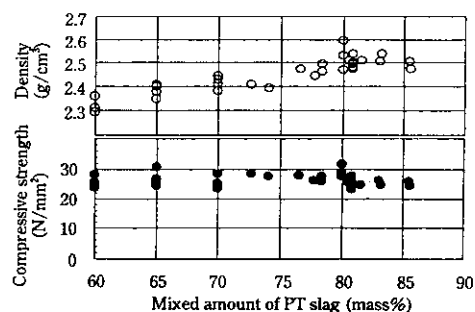


Fig. 11 Density and compressive strength of formed block mainly composed of PT slag

設土木資材向けの利用を余儀なくされている。しかし、仮設土木資材を要求する大型土木工事件は大きく減少しており、新たな活用分野の開拓が今後の課題である。

この観点から、溶銑予備処理スラグ中のCaO (C) と高炉スラグ微粉末中の SiO_2 (S) が H_2O (H) を介して結合するポゾラン反応を基本原理とする製鋼スラグ固化体製造技術を開発している²³⁾。開発技術に基づいて試作された消波ブロックなどの製鉄所護岸先への沈設試験の状況をPhoto 2に示す。安定なC-S-H結合組織が形成されたことを反映して、固体化の膨張・崩壊は認められない。また、固体化からの Ca^{2+} イオンの溶出が抑制された効果の反映として、設置海域のpH上昇も見られない。Fig. 11に示すように溶銑予備処理スラグ配合率の上昇とともに、固化体の密度と強度が増大する。高比重かつ高強度固化体は、波浪に対する抵抗性の高い港湾土木資材としての適合性が期待される。港湾土木においては陸上土木と異なり、建設廃材の発生が少なく、天然資材の大量使用を余儀なくされているのが現状である。臨海製鉄所から特性に優れたリサイクル資材の供給が可能となれば、その波及効果は大きなものと想定される。

5 結 言

川崎製鉄では高純度高級鋼の生産技術を支える鉄鋼スラグの精錬機能を追求する一方で、スラグの一部を有用な製鉄資源として再利用し、かつ残余のスラグを天然資源代替の土木・建築資材として活用する技術開発を継続してきた。

製鉄工程への天然資材投入量抑制にも寄与するスラグのリサイクル利用拡大を目的に、鉄鋼精錬プロセスにおけるスラグの熱力学的特性に配慮した技術検討を行った。溶銑予備処理技術とリンクした転炉スラグの焼結工程リサイクル技術の確立は、製鋼スラグ発生量の半減に寄与した。同様の思想の下に検討されたステンレス鋼スラグ活用技術は、世界初のステンレス鋼スラグ完全利用システムとして結実した。スラグ設計においては精錬特性への配慮とともに土木建設資材としてのスラグ特性への配慮が不可欠である。この目的に対して、設計ルーツとしての計算状態図手法の確立が大きく寄与した。

循環経済社会を支えるためには、スラグの外部利用をその特性が最も評価される分野に転換することが必須である。アジア諸国のコンクリート構造物の信頼性向上にも寄与するセメント利用、天然骨材採掘抑制に寄与する軽量土木資材・重量港湾土木資材、省エネルギー建設資材たるロックファイバーなどへの展開が今後の方向と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 鉄鋼スラグ協会 20 周年記念シンポジウム：東京，(1999) March
- 2) 河野伊一郎，萩原 明，富永真生；二町宣洋，渡辺茂身：川崎製鉄技報，12(1980)2, 339
- 3) 木村 保，和田 啓，塩田啓介，奥村一郎，三沢久詩，川鍋 修：川崎製鉄技報，20(1988)1, 69
- 4) 鍋島祐樹，田岡啓造，山田純夫，田村 望，清水益人：川崎製鉄技報，22(1990)3, 157
- 5) 水藤政人，相沢完二，有吉政弘，永井亮次，西川 広，大宮 茂：川崎製鉄技報，22(1990)3, 143
- 6) 山田博右：川崎製鉄技報，28(1996)4, 199
- 7) 鍋島祐樹，小倉 滋，山田純夫：川崎製鉄技報，28(1996)4, 206
- 8) 西澤泰二：日本金属学会報，31(1992)5, 389
- 9) 雀部 実：第 143・144 回西山記念講座，日本鉄鋼協会，(1993) May, 1
- 10) 日本鉄鋼協会編：「鉄鋼便覧Ⅰ基礎編」，(1981)，152，[丸善]
- 11) 島 孝次：鉄と鋼，76(1990)，1765
- 12) 北川伸和：「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書」，日本鉄鋼協会，(1997)，41
- 13) 藤村俊生：クリーンジャパン，127(1998)，16
- 14) 須田 守：「製鋼スラグ極小化研究会最終報告書」，日本鉄鋼協会，(1999)，127
- 15) 稲葉秀明：「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書」，日本鉄鋼協会，(1997)，117
- 16) H. Gaye and J. Welfringer: Proc. 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, (1998), 357
- 17) G. Ericksson and K. Hack: Met. Trans B., 21B(1990), 1013
- 18) 當房博幸，松永久宏，熊谷正人，田口整司，GIL Ludovic：「鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書」，日本鉄鋼協会，(1997)，227
- 19) 廣田哲仁，森岡宏康，鍋島祐樹，西川 廣，松永久宏：CAMP-ISIJ, 12(1999)，201
- 20) 松永久宏，清田禎公，熊谷正人，廣田哲仁：CAMP-ISIJ, 12(1999)，202
- 21) P. K. Mehta: Spec. Publ. Am. Concr. Inst., 11(1998), No. SP-178, 1
- 22) T. H. Wee, K. Y. Yong, S. F. Wong, and H. B. Lim: Proc. 21st Conf. on Our World in Concrete & Structure, Singapore, (1996)26-28 August, 251
- 23) 高木正人，奥村樹朗，松永久宏，谷敷多穂，櫻谷敏和：土木学会第 55 会年次学術公演会公演概要集，(2000) Sept., V-175