

先進ダスト製錬炉（Z-STAR 炉）の建設と操業 —電気炉ダスト，シュレッダーダストからの 有価金属，燃料ガスの回収—*

川崎製鉄技報
32 (2000) 4, 312-317

Construction and Operations of Advanced Dust Smelting Furnace (Z-STAR) —Recovery of Valuable Minerals and Fuel Gas from EAF or Shredder Dust—



水藤 政人
Masahito Suito
製鉄・プラント事業部
鉄鋼技術部 主査(課長)



原 義明
Yoshiaki Hara
技術研究所 製鉄研究
部門 主任研究員(課長)

要旨

川崎製鉄は電気炉ダスト，シュレッダーダストなどから有価物および燃料ガスの回収，資源リサイクル率の向上を目的に，水島製鉄所に処理能力 30 t/d の先進ダスト製錬炉（Z-STAR 炉）を建設し，2000 年 2 月に試験操業を開始した。このプロセスはコークス充填型溶融還元炉で亜鉛，鉄および燃料ガスを同時に回収するものである。その特徴は以下に示す通りである。(1) 上下 2 段羽口を有した竪型炉で，その上下羽口間に形成される高温強還元領域で酸化鉄，酸化亜鉛などは急速溶融還元される。(2) ダストはペレット化する必要なく，直接上段羽口から吹き込まれる。(3) 炉内の高温領域にてダイオキシンは完全に分解される。さらに排ガスは水スプレーで急速冷却されるため再合成もほとんどなく，0.01 ng-TEQ/Nm³ 以下のダイオキシン濃度を達成できる。(4) 高炉ガスと比較して，高カロリー燃料ガスの回収が可能である。試験操業にて必要な操業諸元を取得し，同 Z-STAR 炉は 2000 年 9 月より商業運転を開始した。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed and newly constructed an advanced dust smelting furnace (Z-STAR) at its Mizushima Works, the capacity of which is 30 t/d, to realize the followings: (1) Recovery of valuable minerals from waste materials such as electric furnace dust and shredder dust, (2) Reproduction of fuel gas from waste materials, (3) Improvement of material recycle ratio. The Z-STAR started trial operations in February, 2000. This is a new smelting reduction process with a coke-packed bed for simultaneous recovery of zinc, iron and fuel gas from waste materials. Its characteristics are as follows: (1) The furnace has two-stage tuyeres. A high-temperature strong reduction area is constituted between the upper and lower tuyeres. It is possible for oxide such as Fe₂O₃, Cr₂O₃ and ZnO to be rapidly reduced within the area. (2) It is possible to eliminate agglomeration process since fine raw materials are directly injected through the upper tuyere. (3) Dioxin is perfectly decomposed in the high temperature area of the furnace and, since the off-gas is quickly cooled down by water spray, re-composition of dioxin can be suppressed. The dioxin concentration in sludge is lower than 0.01 ng-TEQ/Nm³. (4) It is possible to effectively separate iron and zinc by the difference of vapor pressure at a high temperature. (5) It is possible to recover a high BTU off-gas, comparing with off-gas of blast furnaces, since there is almost no reduction by CO gas. Through the trial operations, necessary operational data with a high zinc recovery rate were obtained and confirmed. The Z-STAR has been in a commercial operation at the rate of 30 t/d since September, 2000.

* 平成12年7月19日原稿受付

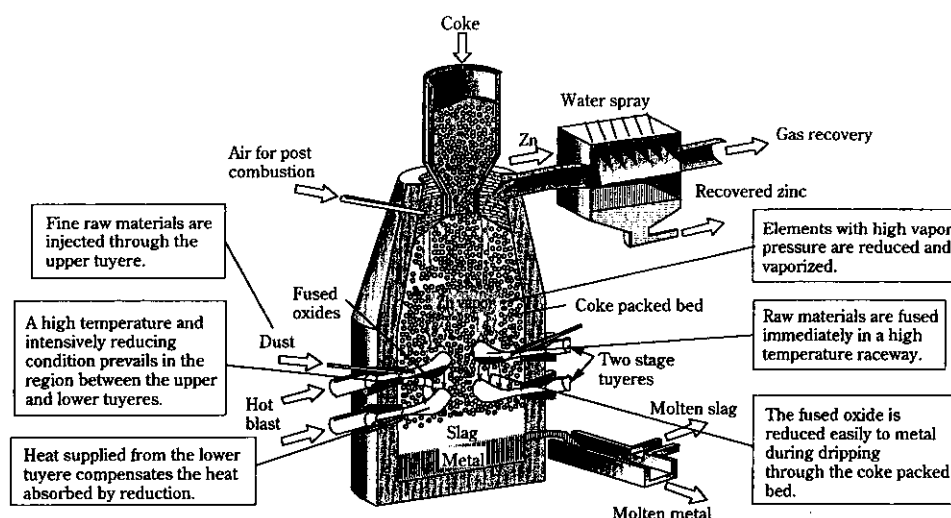


Fig. 1 Principle of the smelting reduction process for electric arc furnace dust recycling

1 緒 言

川崎製鉄は水島製鉄所において、(1) 電気炉ダスト、シュレッターダストに代表される処理困難な産業廃棄物の再資源化、(2) 廃棄物からの燃料ガス製造、(3) 製鉄所資源リサイクル向上を目的として処理能力日量 30t の「先進ダスト製鉄炉 (Z-STAR 炉)」を建設し、2000 年 2 月より試験運転を開始した。

本プロセスは、当社が 10 年にわたる年月をかけて開発し¹⁾、1994 年に千葉製鉄所で稼働した、ステンレス製鋼工場ダストから有用金属を回収する「ダスト製鉄炉 (STAR 炉)」^{3,4)}に適用された 2 段階式コークス充填層型熔融還元炉技術に、亜鉛回収技術を組み合わせたものである。本プロセスは、(1) 粉状原料を塊成化せず直接使用できること、(2) 亜鉛と鉄を分離回収できること、(3) 従来の電炉ダスト処理法⁵⁾と異なり二次廃棄物が発生しないことを主な特徴とする。

本報では、10t/d パイロットプラントを用いて開発したプロセス技術、30t/d 商業炉の設計思想およびその操業結果について報告する。

2 Z-STAR プロセスの基本概念と特徴

Z-STAR プロセスの基本概念を Fig. 1 に示す。炉体は上下 2 段の送風羽口を有するコークス充填層型型炉であり、原料は粉状のまま熱風とともに上段羽口より炉内へ吹込まれる。吹込まれた原料は上段羽口に形成させた高温のレースウェイ内で一気に熔融される。熔融した酸化物は、上下羽口間のコークス充填層内に形成された高温・強還元性領域内を滴下しながら還元され、熔融金属となる。また、還元反応に必要な熱は下段羽口への送風で発生する燃焼熱で補償する。

鉄などの低揮発性金属は炉床に溜まる一方、亜鉛などの高揮発性金属は還元されると同時に揮発し炉頂ガスとともに炉外へ排出されることにより鉄と亜鉛を分離回収することができる。亜鉛蒸気を含む炉内ガスは水スプレーにより急冷され亜鉛はスラリーとして回収される。

本プロセスの特徴を次に示す。

- (1) 上段羽口より粉状原料をそのまま吹込み製錬するので塊成化

プロセスを省略できる。

- (2) 上下段羽口間での高温・強還元性領域を利用した迅速な還元、クロム酸化物のような難還元性酸化物の還元が可能である。
- (3) 原料中に含まれるダイオキシン類は炉内の高温領域で完全に分解し、また、炉内ガスは急冷されるため再合成が抑制される。
- (4) 揮発性の違いを利用して鉄と亜鉛を分離回収することができる。
- (5) 反応はほぼ 100% 直接還元であるため高炉に比べて高カロリーの副生ガスの回収が可能である。
- (6) 生成物は金属、高炉スラグと同等の品質のスラグ、回収亜鉛、高カロリーガスであり、二次廃棄物は発生しない。

3 パイロットプラント実験による基本技術の確立

3.1 開発課題

ダスト処理量 1t/d 規模のベンチスケール実験により電炉ダスト処理の基本原則を確認した後、10t/d 規模のパイロットプラント実験を実施し、亜鉛回収の基本技術、スケールアップ技術を開発した^{6,7)}。主な開発課題を次に示す。

- (1) 亜鉛と鉄の熔融還元と分離回収技術
- (2) 亜鉛付着防止技術
- (3) ダイオキシン類の分解
- (4) スケールアップ技術

3.2 実験結果

実験設備は、炉本体、原燃料供給系、熱風発生装置、排ガス処理系 (急冷塔、ベンチリースクラバー)、スラリー処理系から成る⁸⁾。炉体は 2 段階羽口 1 組を有している。操業実験は 3 キャンペーン実施し、1 キャンペーン当たり 10t/d の処理規模で 3 日間連続で操業を行った。実験に用いた電炉ダスト組成を Table 1 に示す。

電炉ダスト吹込み時の操業推移を Fig. 2 に示す。電炉ダストの吹込み速度は製錬限界を把握することを目的に 200~550 kg/h で変化させた。吹込み速度 450 kg/h でのコークス比は 1200 kg/t-dust である。炉頂部での亜鉛付着を抑制するため、二次燃焼により炉頂ガス温度を 950°C に高めた。回収亜鉛濃度は実験期間を通じて約 60% であり、電炉ダストから約 2 倍に濃縮した。

Table 1 An example of EAF dust composition

(mass%)							
T.Zn	T.Fe	Pb	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Dioxins
27.7	25.0	3.22	3.33	2.78	2.09	2.16	1.4 ng-TEQ/g

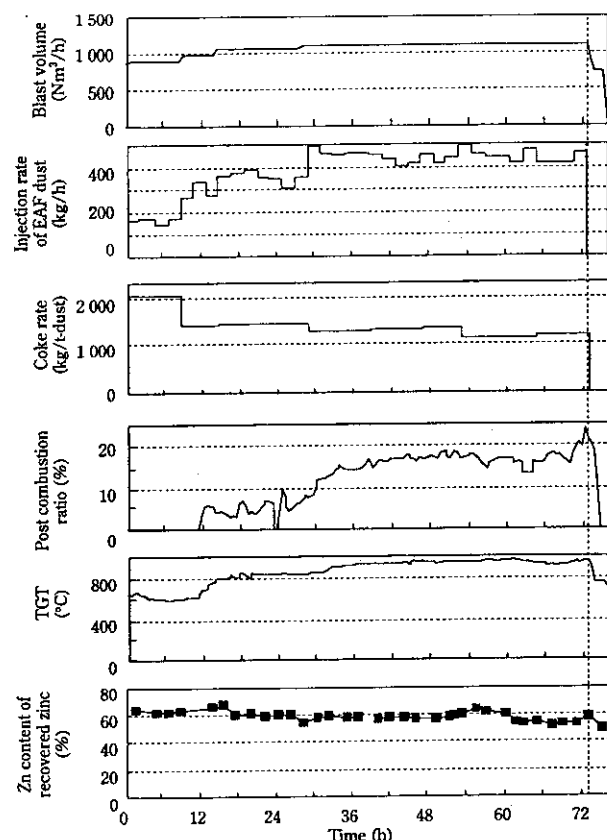


Fig. 2 Operation results of the pilot plant test

Table 2 An example of produced metal and slag composition (mass%)

Metal		Slag	
C	4.2	CaO	37
Si	2.5	SiO ₂	36
Mn	1.7	Al ₂ O ₃	15
P	0.28	MgO	6
S	0.09	Fe	1.5
Zn	0.005	Zn	0.01
Pb	0.001	Pb	0.001
Cu	0.52	Cu	0.01
Cr	0.63	Cr	0.12

Table 3 An example of recovered product composition

(mass%)							
T.Zn	T.Fe	Pb	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Dioxins
60.0	1.71	6.2	2.27	2.93	1.14	1.75	0.0001 ng-TEQ/g

メタル、スラグの代表的な組成を Table 2 に、回収亜鉛の代表組成を Table 3 にそれぞれ示す。亜鉛、鉛はスラグ、メタル中にほとんど含まれておらず、回収亜鉛中に濃縮していることから、亜鉛と鉄の分離回収原理が実証された。

また、回収亜鉛中のダイオキシン類濃度は 0.0001 ng-TEQ/g であり、電気炉ダスト中に含まれていたダイオキシン類はほぼ全量分

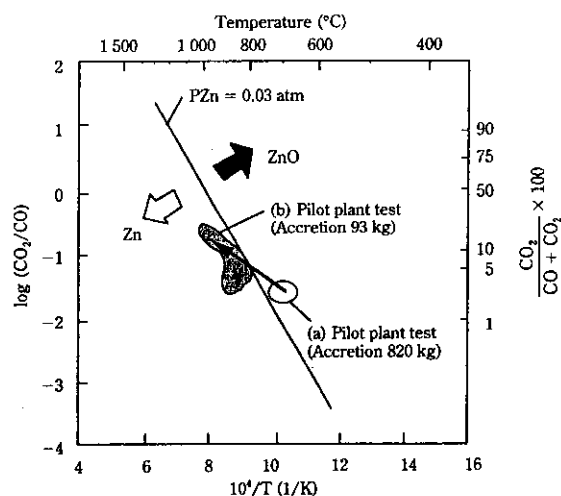


Fig. 3 Zn/ZnO equilibrium

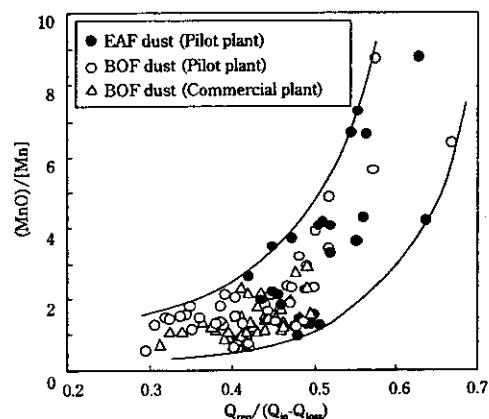


Fig. 4 Relation between ratio of necessary heat for smelting reduction to effective heat of input and manganese distribution partition

解している。これは、高温の炉内でダイオキシン類が完全に分解し、さらに、急冷塔で 950°C から急速に冷却され再合成が抑制されたためと考えられる。

各実験キャンペーン中における炉頂部へのダスト付着量と Zn/ZnO 平衡との関係を Fig. 3 に示す。キャンペーン (a) では、二次燃焼を行わず炉頂ガス温度が 800°C 以下の熱力学的に ZnO が安定な条件で操作を行った。これに対して、キャンペーン (b) では、二次燃焼により炉頂ガス温度を 950°C に上げ、熱力学的に Zn 蒸気安定な条件で操作を行った。その結果、炉頂部での亜鉛付着量はキャンペーン (a) での 820 kg に対してキャンペーン (b) では 93 kg に激減し、Zn 蒸気安定条件での操作により炉頂部での亜鉛付着を抑制できることを確認した。

3.3 スケールアップ技術

今回の電気炉ダスト処理パイロットプラント実験、および、従来の Cr ダスト処理のパイロットプラント実験と実機操業の結果に基づき、所定量のダストを処理するのに必要な送風条件決定の考え方を検討した。

Fig. 4 に、有効熱利用比 $Q_{req}/(Q_{in}-Q_{loss})$ とマンガンド分布比 $(MnO)/[Mn]$ との関係を示す。ここで、 Q_{req} は処理するダスト中酸化物の還元に必要な熱量と生成する融体の顕熱との和、 Q_{in} は送風

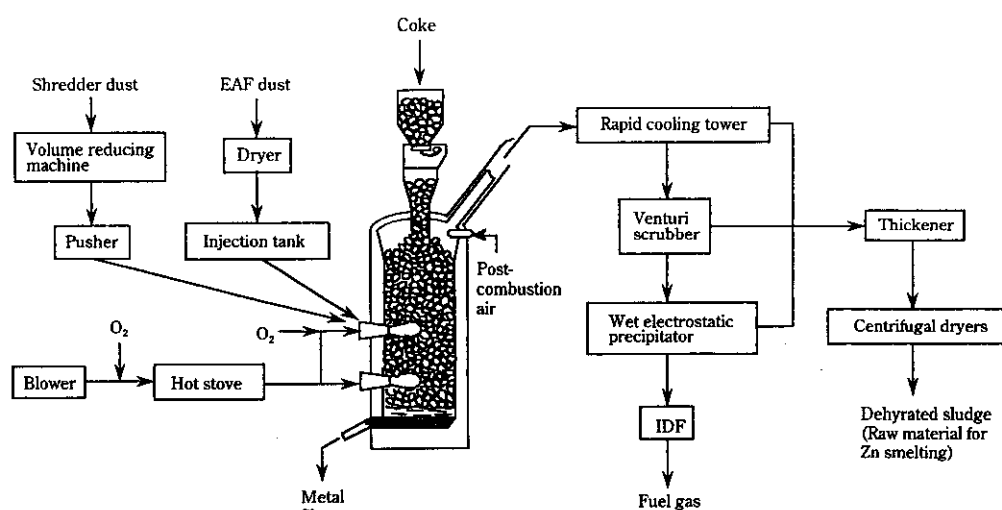


Fig. 5 Process flow of Z-STAR

Table 4 Main specifications and characteristics

Facilities	Main specifications	Characteristics
Material addition from furnace-top	Storage hopper: 4 (cokes, etc.) Weighing hopper: 1 Skip car: 1	One weighing hopper for 4 storage hoppers by tracking materials Adoption of skip car for use of various shapes of materials
Dust dryer and crusher	Rotary dryer: 1 Crusher: 1	Rotary dryer for use of various kinds of materials
Dust injection	Injection tank: 2	Continuous injection by using 2 tanks alternately
Hot stove	Shell and tube type hot stove: 1 Hot blast temp.: max. 850°C	
Furnace	Pressure at furnace-top: 0 kPa Pressure of hot blast: 2 kPa Temp. at furnace-top: 1 000°C Spray cooling for furnace shell	Control of furnace-top pressure at 0 kPa for continuous tapping Adoption of insulating bricks to reduce heat loss
Casting floor	Mad gun: 1 Opener: 1	For intermittent tapping
Off-gas cooling and dust catching	Rapid cooling tower with water: 1 Venturi scrubber: 1 Wet electrostatic precipitator: 1 Induced draft fan: 1	
Water treatment	Supplying equipment of polyelectrolyte and NaOH Thickener: 1 Centrifugal dryer: 3	
Shredder dust treatment	Volume reducing machine: 1 Pusher for compressed shredder dust: 1	Putting compressed dust in through upper tuyere

顕熱と CO までのコークス燃焼熱との和で表される入熱量、 Q_{loss} は炉体損失熱である。Fig. 4 より、有効熱利用比が大きくなるほど、すなわち、所定のダスト量に対して、有効入熱量を少なくするほど還元が進行が悪くなり、有効熱利用比が 0.5 を越えるとマンガンの分配比が急激に大きくなることが分かる。これは、ダストの種類と設備規模にかかわらず同様の傾向を示しており、有効熱利用比をある値に設定することによりダスト処理量に応じた操業条件を決定することが可能となる。

4 水島製鉄所 30 t/d Z-STAR 炉設備仕様と特徴

4.1 製鉄炉設備の特徴

処理能力 30 t/d と炉が小さく熱損失が大きくなること および 操

業の自由度を持たせることに留意し、以下の考えで設計を進めた。

- (1) 炉体、特に、炉床の保熱を確保できる耐火物厚、材質とする。
- (2) 下段羽口レースウェイの熱を炉床に供給できるように、羽口-出鉄口間距離を極力短くする。
- (3) さまざまな形状の炉頂装入原料を選択できるように、かつ設備をコンパクトにするため、スキップカー方式を採用する。
- (4) 出鉄滓作業で間欠出鉄滓方式、連続出鉄滓方式いずれの方式も可能なように、炉頂圧を大気圧で制御する。
- (5) 亜鉛の回収ガス管への付着を極力抑さえるため、1 次除塵装置（急冷塔、ベンチュリースクラッパ）を炉体に近づける。
- (6) 既存設備を極力活用するため、コンパクトな設備設計をする。

4.2 プロセス概要 および 設備主仕様

プロセスフローを Fig. 5 に示す。炉頂からは主還元材であるコ

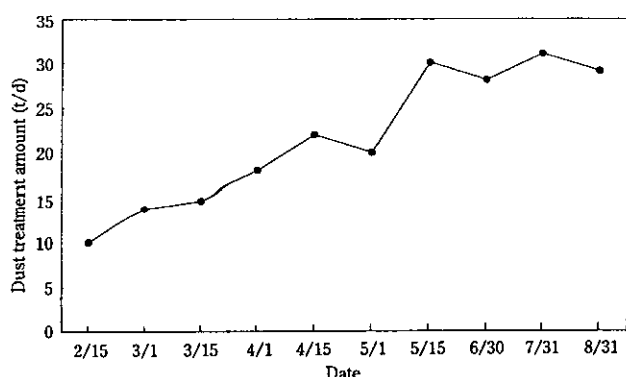


Fig. 6 Change of dust treatment amount

Table 5 Typical operating conditions

Dust consumption	30 t/d
Blast volume	2 000 Nm ³ /h
Blast temperature	800°C
Oxygen enrichment	560 Nm ³ /h
Coke feed rate	1 260 kg/t-dust

Table 6 An example of metal composition

(mass%)			
C	Si	Mn	Zn
4.2	4.0	0.44	< 0.01

Table 7 An example of slag composition

(mass%)				
FeO	T.Zn	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0.5	0.01	38	41	15

ークスとスラグ成分調整用の副原料を投入する。各原料は秤量ホッパーで計量された後、スキップカーにて炉頂から装入される。炉内への投入は装入管方式を採用した。電気炉ダスト、シュレッターダストなどの主原料は上段羽口内へ直接投入される。電気炉ダストは乾燥粉砕後2基並列の吹込タンクに投入され、タンクを交互に使用することにより、連続的に羽口内へ吹き込まれる。シュレッターダストは圧縮減容化後、押出式投入機により羽口内へ押し込まれる。酸素富化した空気を熱風炉で800°Cに加熱し、上下段羽口から送風する。さらに、ダストを溶解還元するため、必要量の純酸素を上段羽口へ添加する。炉頂での酸化亜鉛の生成、付着を防止するため、二次燃焼空気を吹込み炉頂温度を950°C以上に制御する。亜鉛などの有用金属蒸気を含む可燃ガスは、炉頂から急冷塔に導かれ、一気に100°C以下に水冷される。その後、可燃ガスはベンチュリースクラッパー、湿式電気集塵機で除塵され、製鉄所内の燃料ガスとして活用される。一方、亜鉛を含むスラリーは脱水工程へ輸送され、粗酸化亜鉛製品として回収し、金属亜鉛原料となる。

設備主仕様とその特徴をTable 4に示す。

5 実操業結果

5.1 操業状況

Fig. 6にダスト処理量推移を示す。操業条件を確認しつつダスト吹込み量を増し、30 t/dの処理能力を達成した。羽口溶損回数も8

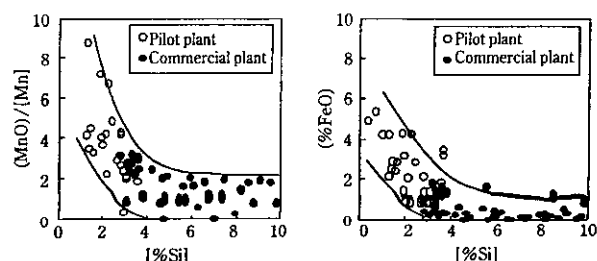
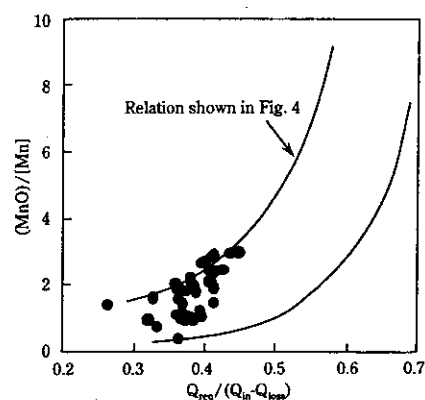


Fig. 7 Relation between [Si] and (MnO)/[Mn] and (FeO)

Fig. 8 Relation between $Q_{req}/(Q_{in}-Q_{loss})$ and (MnO)/[Mn]

月以降0回となり、設備稼働率：90%以上を達成している。現在の代表的な操業諸元をTable 5に示す。時間当たりのメタル生成量は600 kgと少ないが出鉄率は良好であり、炉床での断熱れんが施工や炉熱適正化の効果が現れたものと考ええる。

スラグ、メタルの代表的な組成をTable 6, 7に示す。後述するように、メタル中Si濃度([Si])は炉熱によって変動するが、炉熱が高くなりすぎないようにSi濃度を3~5%に調整している。代表的なスラグ中FeO濃度((FeO))は0.5%でありほぼ還元反応が完了している。また、メタル、スラグ中にはほとんど亜鉛は含まれておらず、ダスト中の亜鉛は完全に還元、揮発していることがわかる。排ガスは950°C以上の高温から急速冷却されるため、ダイオキシン濃度：0.01 ng/Nm³以下である。

亜鉛付着抑制に関するパイロットプラント実験での知見に基づき、炉内ガスの二次燃焼により炉頂ガス温度を950°Cに上げて操業を行った。その結果、炉体、急冷塔間のダクト内面への亜鉛付着はほとんど認められなかった。

5.2 還元挙動

炉熱状況を表す指標であるマンガン分配比(MnO)/[Mn]との関係を、パイロットプラント実験の結果とともにFig. 7に示す。[Si] < 3%では、[Si]低下とともに還元の進行が悪くなる傾向が見られる。立上げ当初は出鉄温度確保を優先して高炉熱で操業したが、炉熱を上げすぎると亜酸化物生成などによる操業悪化が発生するため、現在では、[Si] = 3~5%の範囲での操業を目標としている。亜鉛の還元速度は鉄の還元速度より速く、この操業条件では亜鉛の還元、揮発には問題ない。

有効熱利用比、 $Q_{req}/(Q_{in}-Q_{loss})$ と(MnO)/[Mn]との関係をFig. 8に示す。Fig. 4とほぼ同じ関係が得られている。立上げ当初は有効熱利用比が低い操業であったが、現在では、計画通りの有効熱利用比0.40~0.45で操業を行っている。

6 結 言

水島製鉄所に建設された先進ダスト製錬炉 (Z-STAR) は、2000年

2月より試験操業を開始し、操業条件を確立しながら 30 t/d の処理能力を達成した。8月に廃棄物処理に関する認可を受け、9月より商業運転を開始している。

参 考 文 献

- 1) T. Hamada, S. Takeuchi, K. Igawa, H. Katayama, H. Itaya, and K. Nakanishi: Pyrometallurgy '87 Symp., The Ins. of Mining Metallurgy, London (Sept. 1987), 435
- 2) H. Itaya, S. Taguchi, K. Igawa, and T. Nozaki: 1st Int. Chromium Steel and Alloys Cong., (1992), 253
- 3) H. Itaya, Y. Hara, S. Taguchi, S. Hasegawa, M. Nomura, and T. Matsumoto: La Revue de Metallurgie-CIT, (1997), 63
- 4) 長谷川伸二, 国分春生, 原 義明: 川崎製鉄技報, 29(1997), 51
- 5) M. Matsuno, Y. Ojima, and A. Kaikake: An Int. Symp. on Extraction and Applications of Zinc and Lead, The Metall. Soc. of CIM, Sendai (1995), 432
- 6) Y. Hara, N. Ishiwata, S. Miyagawa, and H. Itaya: La Revue de Metallurgie-CIT, (1998), 369
- 7) Y. Hara, N. Ishiwata, H. Itaya, and T. Matsumoto: ISIJ Int., 40(2000), 231