

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298834

(P2005-298834A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 1 C 7/00	C 2 1 C 7/00 J	4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00	C 0 4 B 5/06 Z A B	4 G 0 1 2
C 0 4 B 5/06	C 2 1 C 5/28 C	4 K 0 1 3
C 2 1 C 5/28	C 2 1 C 5/28 E	4 K 0 1 4
C 2 1 C 5/54	C 2 1 C 5/54	4 K 0 7 0
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-111910 (P2004-111910)

(22) 出願日 平成16年4月6日(2004. 4. 6)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 503378420

新日鐵住金ステンレス株式会社

東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号

(74) 代理人 100107892

弁理士 内藤 俊太

(74) 代理人 100105441

弁理士 田中 久喬

(72) 発明者 小川 雄司

北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含クロム鉄鋼スラグの無害化方法

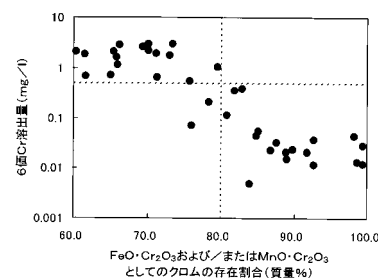
(57) 【要約】

【課題】 含クロム鉄鋼スラグを工業的に簡易で経済性に優れた方法で改質し、6価Cr溶出量を抑制して安定化させる方法を提供する

【解決手段】 スラグ中の全クロムの80質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在するようにして、6価Cr溶出量を 0.5 mg/l 以下に抑える。さらに、 $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して3質量%未満となるようにして、6価Cr溶出量を 0.05 mg/l 以下に抑える。また、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であるようにし、さらには CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 各成分のモル分率をそれぞれ x 、 y 、 z 、 α としたときに、下記(A)式で規定される範囲にない組成となるようにする。

$$\begin{array}{l} x - 3y \quad 3\alpha \quad \text{かつ} \quad 2x - 3y \quad 6\alpha \quad \text{かつ} \\ 2x + 3y \quad 2 - 2\alpha \quad \text{かつ} \\ 5y \quad 2 - 8\alpha \quad \text{かつ} \quad \alpha \quad 0.25 \\ \text{(A)} \end{array}$$

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の全クロムの 80 質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および / または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在することを特徴とする、6 価 Cr 溶出量を 0.5 mg/l 以下に抑えたスラグ。

【請求項 2】

クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の 1.5 倍以上であることを特徴とする、6 価 Cr 溶出量を 0.5 mg/l 以下に抑えたスラグ。

【請求項 3】

クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の全クロムの 80 質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および / または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して 3 質量%未満であることを特徴とする、6 価 Cr 溶出量を 0.05 mg/l 以下に抑えたスラグ。

【請求項 4】

クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の 1.5 倍以上であり、 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 以外のスラグ成分を除いた CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 各成分のモル分率をそれぞれ x 、 y 、 z 、 α としたときに、下記 (A) 式で規定される範囲にない組成であることを特徴とする、6 価 Cr 溶出量を 0.05 mg/l 以下に抑えたスラグ。

$$\begin{array}{ccccccc} x - 3y & 3\alpha & \text{かつ} & 2x - 3y & 6\alpha & \text{かつ} & 2x + 3y & 2 - 2\alpha & \text{かつ} \\ 5y & 2 - 8\alpha & \text{かつ} & \alpha & 0.25 & & & & \end{array} \quad (\text{A})$$

【請求項 5】

ステンレス鋼の精錬中または精錬終了後に、酸化鉄を主成分とする物質および / または酸化マンガン主成分とする物質を添加することにより、請求項 1 ~ 4 のいずれかで規定するスラグとなるようにすることを特徴とする無害化スラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含クロム鉄鋼スラグの無害化方法、特に、含クロム鉄鋼スラグからの 6 価 Cr の溶出を抑制して無害化し、路盤材、セメント材、海洋用途等の資源として利用を図ることのできるスラグ組成とするステンレス鋼の精錬方法に関する。

【背景技術】

【0002】

含クロム鉄鋼スラグは、原料を溶解する工程あるいは脱炭、生成酸化物の還元、脱硫等の精錬工程において不可避免的に発生し、数%のクロム酸化物を含有している。そのため、クロム酸化物の存在状態によっては、スラグを路盤材や海洋用途等へ再利用した際に、水や土壌等へ有害な 6 価 Cr が溶出する場合があります。有効利用を困難にしている。水質汚濁防止法の排水基準では 6 価 Cr 溶出量 0.5 mg/l 、また土壌環境基準については 6 価 Cr 溶出量 0.05 mg/l (土壌が地下水から離れている場合には 0.15 mg/l) と定められている。

【0003】

含クロム鉄鋼スラグからの 6 価クロムの溶出防止方法として、特許文献 1 において、アルミ灰およびマグネシア系物質を受滓鍋に敷き詰めておき、熔融状態にあるスラグを受滓鍋に排滓する方法が提案されている。この方法においては、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ という組成のスピネルを形成させ、その中へ酸化クロムを固溶させることにより安定化させることでクロムの再酸化すなわち 6 価クロム生成を防止している。しかしながら、この方法では、アルミ灰やマグネシア物質を添加した後にスピネルを形成させ、そこに酸化クロムを固溶させるため、クロムが安定化されるのに時間がかかり、熔融状態での混合が不十分な場合には 6 価クロムが溶出してしまうという問題点があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

また、ステンレス鋼の脱炭精錬後、スラグ中のCrを溶鋼中へ回収する還元処理を経た溶融状態のスラグに対し、FeSなどの-2価のS化合物を添加し、不活性ガスの吹き込み攪拌によりスラグ中S濃度を0.20質量%以上として6価Crの溶出を防止する方法が開示されている(特許文献2)。この方法は、溶融スラグに添加剤を均質に混合するために不活性ガスの吹き込みを行いクロム酸化物の安定化を図るもので、6価Crの溶出を防止する方法としては有効であるが、還元処理終了後に不活性ガスの吹き込みやスラグの粘度を低下させるための添加剤を使用するといった操作が必要となり、経済性の面で問題があった。

【 0 0 0 5 】

また、クロム酸化物含有物質からの6価Cr溶出防止方法として、高炉徐冷スラグ冷却水を散水する方法、高炉徐冷スラグ冷却水に浸漬する方法、高炉徐冷スラグと混合し水蒸気を吹き込む方法も提案されている(特許文献3)。さらに、この方法の改善方法として、クロム酸化物含有物質の上に高炉スラグ等の硫黄含有スラグを載せて散水する方法(特許文献4)やクロム酸化物含有物質に水蒸気を吹き込んだ後に、高炉スラグ溶出水を散水したり、高炉スラグ溶出水に浸漬する方法(特許文献5)が提案されている。

【 0 0 0 6 】

上記の特許文献2~5に示されている方法は、基本的に硫黄により6価Crを無害な3価Crに還元して無害化する方法であり、一時的には6価Crの溶出が防止されるものの、Crが完全に安定化されたわけではなく、長期に使用されていると、外部環境によっては再び6価Crの溶出量が増大する場合があるという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開平6-171993号公報

【特許文献2】特開平8-104553号公報

【特許文献3】特開平10-324547号公報

【特許文献4】特開平11-104699号公報

【特許文献5】特開平11-100242号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記した従来技術の問題点を解決し、含クロム鉄鋼スラグを工業的に簡易で経済性に優れた方法で改質し、スラグ中のCrを、長期に亘り最大でも6価Cr溶出量0.5mg/l、望ましくは6価Cr溶出量0.05mg/lとなるように安定化させる方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

かかる課題を解決するため、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

(1)クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の全クロムの80質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在することを特徴とする、6価Cr溶出量を0.5mg/l以下に抑えたスラグ。

(2)クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であることを特徴とする、6価Cr溶出量を0.5mg/l以下に抑えたスラグ。

(3)クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の全クロムの80質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して3質量%未満であることを特徴とする、6価Cr溶出量を0.05mg/l以下に抑えたスラグ。

(4)クロムを含有する鉄鋼精錬スラグであって、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、CaO、 SiO_2 、MgO、 Al_2O_3 以外のスラグ成分を除いたCaO、 SiO_2 、MgO、 Al_2O_3 各成分のモル分

10

20

30

40

50

率をそれぞれ x 、 y 、 z 、 α としたときに、下記 (A) 式で規定される範囲にない組成であることを特徴とする、6 価 Cr 溶出量を 0.05 mg/l 以下に抑えたスラグ。

$$\begin{array}{l} x - 3y - 3\alpha \quad \text{かつ} \quad 2x - 3y - 6\alpha \quad \text{かつ} \quad 2x + 3y - 2 - 2\alpha \quad \text{かつ} \\ 5y - 2 - 8\alpha \quad \text{かつ} \quad \alpha - 0.25 \end{array} \quad (\text{A})$$

(5) ステンレス鋼の精錬中または精錬終了後に、酸化鉄を主成分とする物質および / または酸化マンガンの主成分とする物質を添加することにより、請求項 1 ~ 4 で規定するスラグとなるようにすることを特徴とする無害化スラグの製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、含クロム鉄鋼スラグからの 6 価 Cr の溶出を抑制して長期的に無害化し、路盤材、セメント材、海洋用途等の資源化ができるようになった。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

発明者らは、酸化クロムを含む種々の化合物からの 6 価 Cr 溶出量を調査した。その結果、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の形をとる化合物からは、図 1 に示すように 30 日間の長期に亘り化合物を水に浸漬しても、6 価 Cr の溶出が殆どないことを知見した。

【0012】

したがって、発明の最良の実施形態としては、スラグ中のクロムの全量が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在することであり、これにより 6 価 Cr の溶出量は長期にわたり殆ど皆無となる。しかしながら、工業的にこのような条件を作り出すことは困難であるため、発明者らは種々の含クロム鉄鋼スラグからの 6 価 Cr 溶出量を調査し、溶出量が 0.5 mg/l 以下となる条件を見出した。すなわち、「スラグ中の全クロムの 80 質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および / または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在する」、という条件である。数値限定の根拠は以下の通りである。 20

【0013】

発明者らは種々の含クロム鉄鋼スラグを EPMA で分析し、スラグ中の Cr の存在形態を調査した。スラグ中の全クロム質量に対する $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量の和の比と、環境庁告示 46 号に則って測定した 6 価 Cr の溶出量との関係を図 2 に示す。 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量の和がスラグ中全 Cr の 80 質量%以上であれば、すべて 6 価 Cr 溶出量が 0.5 mg/l 以下となっている。 30

【0014】

また、発明者らは、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量の和がスラグ中全 Cr の 80 質量%以上である含クロム鉄鋼スラグについて、スラグ中の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量と 6 価 Cr の溶出量との関係を調査した。その結果を図 3 に示すが、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して 3 質量%未満で 6 価 Cr 溶出量が全て 0.05 mg/l 以下となった。すなわち、スラグ中の全クロムの 80 質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および / または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して 3 質量%未満である、という 2 つの条件を同時に満たせば、6 価 Cr 溶出量 0.05 mg/l 以下の土壌環境基準も達成できることが判明した。 40

【0015】

スラグ中の全クロムの 80 質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および / または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在するための実施の形態としては、「スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの質量の和がスラグ中全クロム質量の 1.5 倍以上」とすることである。発明者らは種々の組成のスラグを分析し、クロムの存在形態を調査した結果、図 4 に示すように、全クロム質量に対するスラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの質量の和の比が 2.5 以上で、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中の Cr 質量の和がスラグ中全 Cr の 80 質量%以上となることを知見した。

【0016】

また、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量をスラグ質量に対して3質量%未満とするための実施の形態としては、「 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 以外のスラグ成分を除いた CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 各成分のモル分率をそれぞれ x 、 y 、 z 、 α としたときに、下記(A)式で規定される範囲にない組成である」ようにすることである。ここで、

$$\begin{array}{l} x - 3y \quad 3\alpha \quad \text{かつ} \quad 2x - 3y \quad 6\alpha \quad \text{かつ} \quad 2x + 3y \quad 2 - 2\alpha \quad \text{かつ} \\ 5y \quad 2 - 8\alpha \quad \text{かつ} \quad \alpha \quad 0.25 \end{array} \quad (\text{A})$$

である。ここで規定される組成範囲の意味合いは以下の通りである。

【0017】

図5に、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ の4元状態図を示す。図中 C_3A は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の化合物を生成する組成点を示し、同様に C_3S は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 C_2S は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 C_3S_2 は $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 C_3MS_2 は $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 C_2MS_2 は $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の化合物を生成する組成点を示す。このとき、スラグの組成が C_2S 、 C_3A 、 C_3S 、 MgO の各点を頂点とする4面体、 C_2S 、 C_3A 、 C_3MS_2 、 MgO の各点を頂点とする4面体、 C_2S 、 C_3A 、 C_3S_2 、 C_2MS_2 の各点を頂点とする4面体、 C_2S 、 C_3A 、 C_3S_2 、 C_2MS_2 の各点を頂点とする4面体、のいずれかの内部にある場合は、スラグが冷却して凝固する際にスラグ中に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を析出する。スラグ組成が前記4つの4面体のいずれかの内部であることを示す条件が(A)式であり、(A)式で規定される範囲にない組成であればスラグが冷却凝固後に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を含まないことになる。発明者らは、種々の組成のスラグを分析し、(A)式で規定される範囲にない組成の場合、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して3質量%未満であること、および、スラグ中の全クロムの80質量%以上が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ として存在する場合には、6価Crの溶出量が全て0.05mg/l以下であることを確認した。

【0018】

上記のような6価Cr溶出量を抑えたスラグを製造するための具体的な実施の形態は、「ステンレス鋼の精錬中または精錬終了後に、酸化鉄を主成分とする物質および/または酸化マンガンの主成分とする物質を添加すること」である。電気炉や $\text{Fe} - \text{Cr}$ の溶融還元炉、転炉、AODといった脱炭炉、二次精錬炉等のステンレス鋼の精錬炉において、精錬初期のフラックスの添加量と精錬前の溶銑や溶鋼の組成から、精錬後のスラグ組成は予測される。予測されたスラグ組成が本発明で規定したスラグ組成となる場合にはそのまま良いが、精錬目的により規定スラグ組成から外れる場合には、精錬末期もしくは精錬終了後に、炉内もしくは排滓鍋において不足成分である酸化鉄もしくは酸化マンガンを補う物質を添加する。酸化鉄分を補う場合には、鉄鉱石、焼結鉱、製鋼ダスト、ミルスケール等の酸化鉄を主成分とする物質が、酸化マンガン分を補う場合には、Mn鉱石、 $\text{Fe} - \text{Mn}$ 合金、 $\text{Fe} - \text{Mn}$ 製造時のダスト等の酸化マンガンの主成分とする物質が使用できる。本発明で規定したスラグ組成とするために、これらの物質を適宜選択して単独もしくは複数を併用して使用すれば良い。なお、物質添加後のスラグとの混合、溶解効率を向上するために、これらの物質を粉砕して細かくしておくことより望ましい。また、排滓鍋において添加する場合には、溶解効率を向上するために、適宜バーナーや電気エネルギーを使用して熱を付与しても良い。

【実施例】

【0019】

以下、本発明を具体例に基づき具体的に説明する。なお、本実施例における6価Cr溶出量は、環境庁告示46号法による溶出試験方法に基づいて測定した。

【0020】

(実施例1)

1トン規模の試験用溶解炉を用いて、Cr系ステンレスを溶製、脱炭精錬を行った。脱炭精錬終了時点のスラグ組成は、溶銑成分および精錬終了時の溶鋼成分、造滓材である生石灰とドロマイト、鉄鉱石および珪石の添加量、還元材である $\text{Fe} - \text{Si}$ 合金添加量によりマスバランスから計算して調整した。

10

20

30

40

50

【0021】

主な結果を表1に示す。発明例1では、脱炭精錬中の上底吹き条件や鉄鉱石の投入量の調整によりスラグ中酸化鉄濃度が高くなるよう調整し、脱炭後のFe-Siによる還元を行わなかった。最終のスラグ組成が、本発明で規定するスラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、かつCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃以外のスラグ成分を除いたCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃各成分のモル分率が(A)式で規定される範囲にない組成となっており、EPMAを用いて分析したスラグ中クロムの存在形態は、スラグ中の全クロムの80質量%以上がFeO・Cr₂O₃および/またはMnO・Cr₂O₃として存在しており、2CaO・SiO₂含有量がスラグ質量に対して3質量%未満であった。このスラグからの6価Crの溶出試験を実施したところ、6価Crの溶出量が0.05mg/l以下であった。

10

【0022】

また、発明例2~7は、脱炭後にFe-Si還元を行い、還元後に転炉ダストやMn鉱石を用いてスラグを改質した。発明例2と5では、転炉ダストのみをマスバランスから計算されたスラグ量の7質量%に相当する量を排滓鍋に敷き込み、その上にスラグを排出した。発明例3と6では、Mn鉱石のみをマスバランスから計算されたスラグ量の7質量%に相当する量を排滓鍋に敷き込み、その上にスラグを排出した。発明例4と7では、転炉ダストとMn鉱石をそれぞれ計算スラグ量の3質量%に相当する量ずつ混合して排滓鍋に敷き込み、その上にスラグを排出した。

【0023】

20

発明例2~4は、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの和はスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、スラグ中の全クロムの80質量%以上がFeO・Cr₂O₃および/またはMnO・Cr₂O₃として存在していたが、CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃以外のスラグ成分を除いたCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃各成分のモル分率が(A)式で規定される範囲内であり、2CaO・SiO₂含有量がスラグ質量に対して3質量%以上であった。これらのスラグからの6価Crの溶出試験を実施したところ、6価Crの溶出量が0.5mg/l以下であった。発明例5~7については、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、かつCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃以外のスラグ成分を除いたCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃各成分のモル分率が(A)式で規定される範囲にない組成となっており、スラグ中の全クロムの80質量%以上がFeO・Cr₂O₃および/またはMnO・Cr₂O₃として存在しており、2CaO・SiO₂含有量がスラグ質量に対して3質量%未満であった。これらのスラグからの6価Crの溶出量が0.05mg/l以下であった。

30

【0024】

比較例では、脱炭後にFe-Si還元を行ったが、スラグ改質は実施しなかった。比較例1、2とも、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガンの和がスラグ中全クロム質量の1.5倍未満であり、スラグ中の全クロム質量に対するFeO・Cr₂O₃中クロム質量とMnO・Cr₂O₃中クロム質量の和の比が80質量%未満であった。これらのスラグからの6価Crの溶出試験を実施したところ、6価Crの溶出量が0.5mg/l超であった。

40

【0025】

【表 1】

	スラグ組成(質量%)							その他成分を除いたモル分率(-)			
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
発明例1	11.2	3.8	41.5	27.4	2.9	1.0	10.2	0.570	0.376	0.040	0.014
発明例2	7.1	0.7	53.6	25.4	2.9	1.1	6.0	0.646	0.306	0.035	0.013
発明例3	0.7	7.2	53.9	24.9	3.0	1.0	6.2	0.651	0.301	0.036	0.012
発明例4	3.5	3.5	54.2	25.8	3.1	1.2	6.0	0.643	0.306	0.037	0.014
発明例5	6.9	0.5	46.0	32.9	3.0	1.0	5.5	0.555	0.397	0.036	0.012
発明例6	0.6	7.0	45.8	31.1	2.4	0.9	7.2	0.571	0.388	0.030	0.011
発明例7	3.3	3.3	48.0	34.3	2.2	1.1	5.7	0.561	0.401	0.026	0.012
比較例1	0.8	0.7	57.6	27.3	3.1	1.2	6.4	0.646	0.306	0.035	0.013
比較例2	0.6	0.5	49.5	35.4	3.2	1.1	5.9	0.555	0.397	0.036	0.012

10

	(FeO)+(MnO)	判別式 (A)式範囲外が○	FeO・Cr ₂ O ₃ , MnO・Cr ₂ O ₃ の 存在率* (質量%)	2CaO・SiO ₂ 含有量(質量%)	Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/l)
	全Cr				
発明例1	2.15	○	96	0.3	0.02
発明例2	1.91	×	92	5.0	0.38
発明例3	1.86	×	88	4.2	0.21
発明例4	1.70	×	91	3.3	0.07
発明例5	1.97	○	97	1.2	0.02
発明例6	1.53	○	82	0.9	0.03
発明例7	1.68	○	90	2.1	0.02
比較例1	0.34	×	76	4.8	1.33
比較例2	0.27	○	66	0.6	0.79

20

* スラグ中全Cr質量に対するFeO・Cr₂O₃中のCr質量
とMnO・Cr₂O₃中Cr質量の和の割合

【0026】

(実施例2)

1トン規模の試験用溶解炉を用いて、Cr系ステンレスを溶製、脱炭精錬を行った後、真空精錬炉で[C] < 0.1質量%まで脱炭し、その後、鍋底に取り付けたポーラスプラグからArバブリングをしながら脱酸した。脱酸は、金属Al、Fe-Si合金、Ca-Si合金の単独または併用で行い、脱酸材の添加量により脱酸後のスラグ組成を調整した。

30

【0027】

主な結果を表2に示す。発明例8～10では、脱酸後のスラグを排出する際、排滓鍋に鉄鉱石やMn鉱石を敷き込み、その上に排滓してスラグを改質した。発明例8では、マスバランスから計算されたスラグ量の1質量%に相当する量の鉄鉱石のみを、発明例9では計算スラグ量の1質量%に相当する量のMn鉱石のみを、発明例10ではそれぞれ計算スラグ量の1質量%に相当する量の鉄鉱石とMn鉱石を混合したものを改質材として使用した。

【0028】

発明例8、9では、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和はスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、スラグ中の全クロムの80質量%以上がFeO・Cr₂O₃および/またはMnO・Cr₂O₃として存在していたが、CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃以外のスラグ成分を除いたCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃各成分のモル分率が(A)式で規定される範囲内であり、2CaO・SiO₂含有量がスラグ質量に対して3質量%以上であった。これらのスラグからの6価Crの溶出試験を実施したところ、6価Crの溶出量が0.5mg/l以下であった。また、発明例10では、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の1.5倍以上であり、かつCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃以外のスラグ成分を除いたCaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃各成分のモル分率が(A)式で規定される範囲にない組成となっており、スラグ中の全クロムの80質量%以上がFeO・Cr₂O₃および/またはMnO・Cr₂O₃として存

40

50

在しており、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量がスラグ質量に対して3質量%未満であった。このスラグからの6価Crの溶出量が 0.05mg/l 以下であった。

【0029】

比較例では、脱酸後のスラグ改質は実施しなかった。比較例3、4とも、スラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和がスラグ中全クロム質量の1.5倍未満であり、スラグ中の全クロム質量に対する $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中クロム質量と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中クロム質量の和の比が80質量%未満であった。これらのスラグからの6価Crの溶出試験を実施したところ、6価Crの溶出量が 0.5mg/l 超であった。

【0030】

【表2】

	スラグ組成(質量%)							その他成分を除いたモル分率(-)			
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
発明例8	1.1	0.5	60.1	33.9	1.0	0.5	0.8	0.630	0.355	0.010	0.005
発明例9	0.2	1.4	59.8	34.2	1.4	1.0	0.9	0.620	0.355	0.015	0.010
発明例10	1.3	1.4	46.0	5.0	38.9	0.8	1.4	0.507	0.055	0.429	0.009
比較例3	0.2	0.5	60.7	34.2	1.0	0.5	0.8	0.630	0.355	0.010	0.005
比較例4	0.4	0.5	54.5	38.3	3.2	0.3	1.1	0.566	0.398	0.033	0.003

10

	(FeO)+(MnO)	判別式 (A)式範囲外が○	FeO・Cr ₂ O ₃ , MnO・Cr ₂ O ₃ の 存在率*(質量%)	2CaO・SiO ₂ 含有量(質量%)	Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/l)
	全Cr				
発明例8	2.96	×	98	3.9	0.32
発明例9	2.64	×	96	4.2	0.15
発明例10	2.82	○	96	0.9	0.02
比較例3	1.28	×	74	3.1	1.84
比較例4	1.20	○	68	0.6	1.16

*スラグ中全Cr質量に対するFeO・Cr₂O₃中のCr質量
とMnO・Cr₂O₃中Cr質量の和の割合

20

【0031】

また、発明例1～10のスラグを、環境庁告示46号法による溶出試験と同じ要領で、500mlの水にスラグ50gを浸漬し、1年間溶出させた後に6価Crの溶出量を測定した。結果を表3に示す。1年間の溶出試験後も、いずれも6価Crの溶出量は 0.05mg/l であり、長期的に安定であることも確認された。

30

【0032】

【表3】

	1年間のCr ⁶⁺ 溶出量 (mg/l)
発明例1	0.02
発明例2	0.35
発明例3	0.22
発明例4	0.08
発明例5	0.03
発明例6	0.03
発明例7	0.02
発明例8	0.31
発明例9	0.16
発明例10	0.02

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

50

【図1】化合物からの6価Cr溶出試験結果を示す図である。

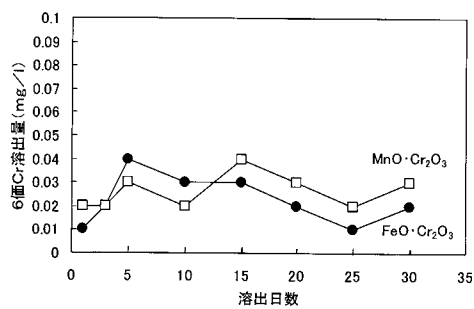
【図2】スラグ中クロムの $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ としての存在割合と6価Crの溶出量との関係を示す図である。

【図3】 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量と6価Crの溶出量との関係を示す図である。

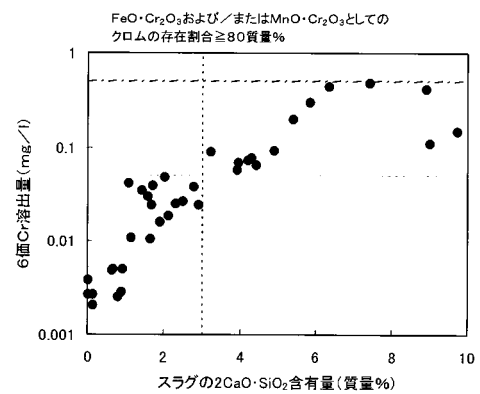
【図4】全クロム質量に対するスラグ中の酸化鉄質量と酸化マンガン質量の和の比とスラグ中クロムの $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ としての存在割合との関係を示す図である。

【図5】 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ の4元状態図上に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の析出領域を示した図である。

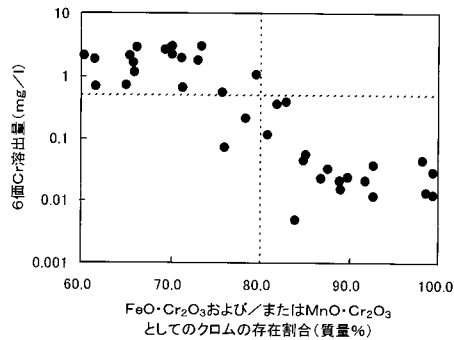
【図1】



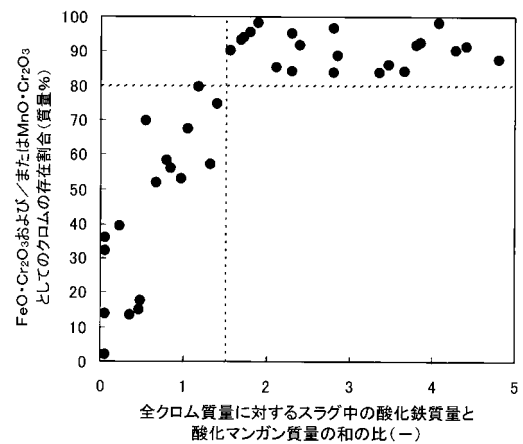
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
B 0 9 B 3/00 3 0 4 C

(72)発明者 宮本 健一郎
富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 中尾 隆二
東京都中央区日本橋本石町三丁目 2 番 2 号 新日鐵住金ステンレス株式会社内

(72)発明者 日野 光兀
仙台市青葉区荒巻字青葉 0 2

(72)発明者 三木 貴博
仙台市青葉区荒巻字青葉 0 2

F ターム(参考) 4D004 AA43 AB03 BA02 CA29 CA34 CB01 CB32 CB34 CC11 DA03
DA10
4G012 JL02 JL03 JM04
4K013 AA02 BA02 CA12 CB09 CF01 EA01 EA02 EA28 FA05
4K014 AE01 CA04 CB05 CC07 CE01
4K070 AA04 AB03 AC12 AC13 AC22 AC27 BA05 BC01 BC13 BC14
DA09 EA02