

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6461964号
(P6461964)

(45) 発行日 平成31年1月30日 (2019. 1. 30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 7/02 (2006. 01)
 C 0 4 B 5/06 (2006. 01)
 C 2 1 C 7/00 (2006. 01)
 C 2 1 C 5/28 (2006. 01)

C 2 2 B 7/02 A
 C 0 4 B 5/06
 C 2 1 C 7/00 J
 C 2 1 C 5/28 C

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-537326 (P2016-537326)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月1日 (2014. 9. 1)
 (65) 公表番号 特表2016-529402 (P2016-529402A)
 (43) 公表日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/068518
 (87) 国際公開番号 W02015/028668
 (87) 国際公開日 平成27年3月5日 (2015. 3. 5)
 審査請求日 平成29年6月15日 (2017. 6. 15)
 (31) 優先権主張番号 13182576. 2
 (32) 優先日 平成25年9月2日 (2013. 9. 2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591031407
 ロエシェ ゲーエムペーハー
 ドイツ連邦共和国 デー 4 0 5 4 9 デュ
 ッセルドルフ ハンザアレー 2 4 3
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 ヴルフエルト ホルガー
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ハ
 ンザアレー 2 4 3 ロエシェ ゲーエム
 ペーハー内
 (72) 発明者 ルートヴィヒ ホルスト ミヒャエル
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ハ
 ンザアレー 2 4 3 ロエシェ ゲーエム
 ペーハー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋼鉄製品スラグを処理するための方法および水硬性鉱物結合材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

製鋼スラグを加工して、高い硬化能力を有する水硬性鉱物結合材を生成し、かつ鉄を回収するための方法であって、

鉄化合物、および MnO を有する、製鋼スラグを含む供給生成物であって、前記 MnO が前記製鋼スラグに含有されていてもよい供給生成物を提供するステップと、

前記供給生成物を炉内で融解物として加工するステップと、

90 から 110 の間の鉱物融解部分の石灰飽和度を達成するために、前記融解物に還元剤を組み込んで前記鉄化合物を還元するステップであって、前記還元剤の組込みが、非酸化炉内雰囲気中で実施されるステップと、

規定された冷却を行うステップであって、前記融解物を遅くとも 15 分で凝固させるステップと、

元素状鉄の少なくとも一部を、前記凝固した融解物から機械的に分離するステップと、

水硬性鉱物結合材として使用するために、鉄分が低く、かつエーライト分が少なくとも 40 重量%であり、結晶質相の含量が少なくとも 60 重量%である、前記凝固した融解物を引き続き直接供給するステップと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記供給生成物が、MnO を 0.1 から 10 重量%含むことを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、前記供給生成物に、 Al_2O_3 が最大 5 重量% および / または CaO が 30 ~ 50 重量% および / または SiO_2 が 10 から 20 重量% 含有されることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、前記融解物が、前記還元の前および / または前記還元の間 に 1450 から 1800 の温度を有することを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、前記非酸化炉内雰囲気 が還元雰囲気であることを特徴とする方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であって、炭素、ケイ素、および / またはその他の金属、または半金属が前記還元剤として使用されることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、前記還元剤の少なくとも 一部 が前記融解物中に吹き込まれることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、前記融解物中に吹き込まれた前記還元剤が、不活性ガス流を用いて吹き込まれることを特徴とする方法。

【請求項 9】

20

請求項 1 に記載の方法であって、フラックスが前記融解物中に組み込まれることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法であって、液体の元素状鉄が、前記還元の後、前記融解物を凝固する前に、分離されることを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、前記融解物が、遅くとも 3 分後 に凝固していることを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法であって、前記規定された冷却が、乾式造粒用または湿式造粒用のデバイスを用いて実施されることを特徴とする方法。

30

【請求項 13】

請求項 1 に記載の方法であって、前記規定された冷却が、能動冷却デバイスを用いて実施されることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の方法であって、前記元素状鉄の前記機械的な分離が、研削プロセスおよび分類プロセスを用いて行われることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、請求項 1 に記載される、製鋼スラグ (steel slag) を加工して高い硬化能力を有する水硬性鉱物結合材 (a hydraulic mineral binder) を生成し、かつ鉄を回収するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LDスラグ、LDS (Linz - Donawitz スラグ)、電気炉スラグ (EFS) または SWS (鋼鉄製品スラグ (steelwork slag)) とも呼ばれる製鋼スラグは、プロセスによっては、非常に大量の鉄を含有したままでありうる。この鉄は、一部が金属形態で存在するが、主に、鉱物によってスラグに結合された酸化物の形で存在する。スラグ中に存在するこれらの酸化鉄は、スラグ母材に固定状態で組み込まれているの

50

で、純粹に機械的な方法で回収することができず、最初に熱化学的還元を経て元素状金属の形態に変換しなければならない。スラグ母材は、主に、典型的な酸化物、酸化カルシウム、二酸化ケイ素、および酸化アルミニウムからなる。しかし、例えば高炉スラグなどのその他のスラグ形態とは対照的に、製鋼スラグは、水硬活性相中では生じず、したがってセメントでの高品質再利用には適していない。したがって製鋼スラグは、ほとんど高速道路建設での塊スラグ、したがってグリットとしてのみ使用される。

【 0 0 0 3 】

欧州登録特許第 1 3 7 0 5 0 1 号は、例えば、水硬性結合材の性質を持つスラグを提供するために、製鋼スラグを処理する方法を開示する。得られた生成物は、ポルトランドセメントクリンカと少なくとも同等であることが記述されている。この場合、スラグの全重量に対して少なくとも 4 5 重量 % の酸化カルシウムと 3 0 重量 % 未満の Fe_2O_3 とを含有する製鋼スラグは、1 から 1 5 b a r の範囲の圧力、1 6 5 0 から 1 4 0 0 の範囲の温度で、酸素または空気による酸化処理を受ける。石灰源をこのスラグに添加し、必要に応じて二酸化ケイ素源または酸化アルミニウム源を補う。石灰源と任意選択の二酸化ケイ素または酸化アルミニウム源との割合は、スラグが、その変換後の室温で、少なくとも 1 3 重量 % の Fe_2O_3 含量と、少なくとも 4 0 重量 % の鉱物学的相または鉱物相 C_3S および 1 0 重量 % 超の鉱物学的相 C_2F または C_4AF の形をとる塩化カルシウム / フッ化カルシウムを含んだ鉱物学的組成物とを有するように選択される。

【 0 0 0 4 】

この方法の欠点は、スラグ中に存在する鉄が回収されず、生成された C_3S を安定化するのに大規模な冷却対策を必要とすることである。

【 0 0 0 5 】

製鋼スラグを加工するための別の方法は、欧州登録特許第 1 6 9 7 2 7 1 号に記載されている。この場合、水硬性結合材は、少なくとも 2 5 重量 % のアルミノケイ酸カルシウムおよびアルミノケイ酸マグネシウム、少なくとも 5 重量 % の鉱物酸化物および / またはハロゲン化物、ならびに最大 3 1 重量 % の酸化アルミニウム、多くて 1 0 重量 % のカルシウムアルミノフェライト、および多くて 0 . 0 1 重量 % の炭素を有するものが生成される。この生成物を得るために、製鋼スラグも含めた開始材料を、還元雰囲気中で、対応する量を融解させる。得られた生成物を単離する。これは、例えば水または空気での急冷によって、さらに徐冷によっても実施することができる。

【 0 0 0 6 】

冷却のタイプにかかわらず、顕著な量の主なクリンカ相エーライトは明らかに形成されない。ここでは任意の元素状鉄が分離されるか否か、およびどのように分離されるのか記述されていない。

【 0 0 0 7 】

W O 9 6 / 2 4 6 9 6 は、酸化鉄含有スラグから銑鉄およびセメントクリンカを生成するための方法を提示する。これは例えば鋼鉄製品スラグに関するものとして行うことができる。鉄鉱またはスケールなどの酸化鉄担体ならびに石灰をさらにスラグに添加し、かつ炭素を添加することによってフェライトスラグを還元することができるようになっており、鉄相および焼結相が形成される。焼結相は、酸化環境で再焼結され、次いでクリンカとして除去される。クリンカ相はこのように、回転炉における従来のクリンカ生成と同様に酸化条件下で生成される。

【 0 0 0 8 】

G B 1 5 5 6 8 3 3 は、添加剤および還元を利用して、製鋼スラグから鉄を回収するための方法について記述する。製鋼スラグは、鉄の一部分が分離された後、チョークなどのさらなる添加剤と共に燃焼することによって、ポルトランドセメントに変換される。

【 0 0 0 9 】

また、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 7 3 4 0 6 (A 1) 号からは、鉄を製鋼スラグから回収するための方法が公知である。したがってスラグには、存在する酸化鉄の部分 (s h a r e) を還元するための還元剤が装填される。その後、水蒸気を用いてスラグを

10

20

30

40

50

起泡させる。鉄の部分を分離した後および冷却した後、残りのスラグは、フライアッシュまたはスラグ砂と同様にセメント材料として使用されるべきである。製鋼スラグから鉄を回収し残されたスラグをフライアッシュまたはスラグ砂として使用するための類似の方法が、特開 2 0 1 2 - 0 0 1 7 9 7 および特開昭 5 1 - 1 2 2 6 7 0 から公知である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 1 0】

【特許文献 1】欧州特許第 1 3 7 0 5 0 1 号明細書

【特許文献 2】欧州特許第 1 6 9 7 2 7 1 号明細書

【特許文献 3】国際特許出願公開第 9 6 / 2 4 6 9 6 号パンフレット

10

【特許文献 4】英国特許出願公開第 1 5 5 6 8 3 3 号明細書

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 7 3 4 0 6 号明細書

【特許文献 6】特開 2 0 1 2 - 0 0 1 7 9 7 号公報

【特許文献 7】特開昭 5 1 - 1 2 2 6 7 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 1】

したがって本発明の目的は、製鋼スラグを加工するための方法であって、高い硬化能力を持つ水硬性鉱物結合材を生成することができると共に鉄を回収することもできる方法を示すことである。本発明のさらなる目的は、好ましくは主に反応性エーライト相の形成に基づく、高い硬化能力を持つ水硬性鉱物結合材を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 2】

この目的は、請求項 1 の特徴を有する製鋼スラグを加工するための方法を経て、本発明により達成される。

【0 0 1 3】

本発明の有利な実施形態は、従属項および記述に示される。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 4】

【図 1】本発明による方法の実施形態の、概略的なフローチャートを示す図である。

30

【図 2】本発明による水硬性鉱物結合材の熱生成速度を明らかにする、棒グラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 5】

本発明による方法では、まず、特に酸化物形態にある鉄化合物と、 MnO 、即ち酸化マンガンを有する、製鋼スラグを含む供給生成物であって、この MnO 、即ち酸化マンガが製鋼スラグに含有されていてもよい供給生成物が提供される。この供給生成物は、鉱物融解部分において 9 0 から 1 1 0 の間の石灰飽和度 ($alime saturation factor$) を達成するために、鉄化合物が還元されるよう還元剤を融解物に組み込むことによって、好ましくは炉内で、融解物としてさらに加工され、この還元剤は、非酸化雰囲気中に組み込まれるものである。非酸化条件はこのように炉内の雰囲気中に行き渡る。その後、融解物を規定された方法で冷却し、融解物を遅くとも 1 5 分後に凝固させる。次いで元素状鉄の少なくとも一部を、凝固した融解物から機械的に分離する。少なくとも 4 0 重量 % の還元鉄分およびエーライト分を有しかつ少なくとも 6 0 重量 % の結晶質相を持つ、凝固した融解物を、水硬性鉱物結合材として使用するために提供する。言い換えれば、還元鉄分を含む凝固した融解物は、類似の結晶質相を示すので、ポルトランドセメントの種類として直接使用されてもよい。

40

【0 0 1 6】

本発明の意味によれば、供給生成物は、製鋼スラグを意味するものとし、必要に応じてさらに MnO または SiO_2 などの補正成分を意味するものとする。本明細書では十分な

50

MnO、即ち酸化マンガンがスラグ中に既に存在していてもよく、これはMnOを補正成分として添加する必要がないことを意味する。これは少なくとも、いくつかの製鋼スラグが検査される場合に当てはまる。鉄化合物は、ほとんどの場合、ハロゲン化鉄、硫化鉄、セレン化鉄、および特にFeO、Fe₂O₃、またはFe₃O₄などの酸化鉄として製鋼スラグ中に存在する。

【0017】

供給生成物は、適切な容器(receptacle)内で加熱して融解させることができ、または融液状態で外部から提供することもできる。特に3相密閉型の電気アーク炉は、例えば供給生成物を融解するのにまたは融解物をさらに加熱するのに使用されてもよい。

10

【0018】

還元剤の導入により、鉄化合物は、元素状金属の形態に変換される。これにより、鉱物融解部分では、90から110の間の範囲、好ましくは95から105の間の範囲にある石灰飽和度が達成される。この場合、鉱物融解部分は、元素状鉄が少ない融解物であると理解することができる。石灰飽和度(KSt)は、最大の場合にSiO₂、Al₂O₃、およびFe₂O₃と大規模な燃焼および冷却条件下で結合することができる、それぞれのCaO含量のパーセンテージとして、原材料またはクリンカ中に実際に存在するCaO含量を示す。

【0019】

石灰飽和度は、下記の方程式：

20

【数1】

$$KSt = \frac{100 \cdot CaO}{2.80 \cdot SiO_2 + 1.1 \cdot Al_2O_3 + 0.7 \cdot Fe_2O_3}$$

(式中、KSt = 石灰飽和度)

により定義される。

【0020】

非酸化雰囲気中で還元を実施することにより、既に還元された鉄の逆酸化が防止され、したがって元素状鉄の収量が増加する。これはさらに、石灰飽和度の達成に寄与する。

【0021】

30

鉄のかかなりの割合が、スラグの残りの部分よりも密度が高いことに起因して、融解槽の下方領域に沈降する。その他の部分は液滴の形で残され、冷却されたスラグに含まれる。生成されたFeのかかなりの割合を、槽から除去することができる。これは流出(run-off)に類似した融解物 - 液体状態で、またはサラマンガに類似した凝固状態で、実施することができる。

【0022】

融解物が凝固した後、ある割合の元素状鉄を機械的に分離し、さらなる利用のために供給することができる。

【0023】

還元された鉄分を有するスラグは、水硬性鉱物結合材として使用することができる。この結合材は、LDS結合材として以下に記述される。

40

【0024】

本発明による方法は、簡単かつ効率的な手法で、元素状鉄を高い割合で製鋼スラグから回収することが可能であり、さらに、高品質結合材用の複合材料としてまたは独立したクリンカ材料として著しく適している極めて反応性の高い水硬性鉱物結合材を得ることが可能である。このLDS結合材は、非常に高い反応性および硬化能力ならびにそのクリンカ相によって特徴付けられる。そのエーライト含量(C₃S)は少なくとも40重量%であり、結晶質相の含量は少なくとも60重量%である。結晶質相は大部分がエーライトおよびビーライト(C₂S)を含み、80重量%から90重量%の間とすることもできる。

【0025】

50

本発明は、本質的に、3つの相互に作用する概念に基づく。第1に、 MnO を融解物に含めて提供することであり；第2に、鉱物融解部分において、示される石灰飽和度に到達するまで、鉄を還元することであり；第3に、速いと規定された冷却 (*rapid defined cooling*) を行うことである。

【0026】

規定された冷却プロセスは、高いエーライト含量を含む結晶質相を非常に高い割合で形成させる。

【0027】

得られるエーライト相の特に高い反応性は、エーライト相の格子構造に組み込まれておりかつこの格子構造を乱す Mn^{2+} イオンの存在に起因し、その結果、LDS結合材の硬化能力は、特にエーライト相によってかなり増大する。

10

【0028】

本発明の、還元条件下での融解物の加工では、 Mn は、その2価の形で Mn^{2+} として存在する。したがってエーライトの格子中への導入が可能であり、それによって Ca は格子内で置き換えられる。最大2%の組込み率 (*incorporation rate*) が、本明細書では実現される。

【0029】

これは従来のセメントクリンカ生産では不可能である。 Mn 化合物がセメント原材料中に存在する限りにおいて、 Mn は、 Mn^{3+} としてセメントクリンカ生産の酸化プロセスを経て存在することになる。このように Mn^{3+} は、 C_4AF 中の Fe の格子サイトに組み込まれる傾向がある。エーライトまたはビーライトの Ca 格子サイトへの Mn^{3+} の組込みは、不可能である。

20

【0030】

その結果、これと同等のエーライトの反応性の増大は、酸化雰囲気中での従来のセメントクリンカ生産において不可能であるが、それはマンガンが存在する場合には Mn^{3+} として存在するからである。同じことが、酸化条件下で実施される、製鋼スラグを処理するための全ての方法に当てはまる。

【0031】

反応性の増大に加え、エーライト相へのマンガンの組込みは、選択された冷却条件とは無関係に、この相を安定化させ、かつビーライトおよび生石灰への崩壊を防止することができる。

30

【0032】

最後に、必要とされる石灰飽和度は、本発明によれば、エーライトの割合が高くかつLDS結合材の反応性が高い状態にある、高い割合の結晶質相においても、決定的な役割を演ずる。

【0033】

原則として、 MnO の任意の量が供給材料中に存在してもよい。しかし、供給生成物は、 MnO を0.1重量%から10重量%、特に0.5重量%から5重量%有する場合が有利である。酸化マンガンのこの含量レベルで、有意な量の Mn^{2+} イオンがエーライト相の結晶格子に組み込まれ、それによって結晶構造が乱れることが保証される。

40

【0034】

供給生成物が、最大5重量%の Al_2O_3 および/または30から50重量%の CaO および/または10から20重量%の SiO_2 を含有する場合が有利である。供給生成物が、3から5重量%の Al_2O_3 および/または35から45重量%の CaO および/または15から20重量%の SiO_2 を含有する場合がさらに有利である。

【0035】

これらの相組成により、エーライト相およびさらなる結晶質相の形成は、熱化学的見地に鑑みて増強される。さらに、関係する酸化物がこれらの濃度範囲にあると、90から110の間の石灰飽和度、またはさらにより好ましくは95から105の間の石灰飽和度が達成される可能性が非常に高い。前述の組成物が、供給された製鋼スラグ材料中に既に含

50

有されない場合には、不足している酸化物を、融解プロセスの前または融解プロセスの間に任意選択で添加することができる。

【0036】

融解物は、有利には、還元の前および/または還元のために、約1450 から約1800 の温度、特に1550 から1750 、好ましくは、高くても1650 の温度を有する。供給生成物の全ての成分は、特に酸化物部分において、この温度範囲で完全に融解し、還元反応は、還元プロセスの素早い進行がエネルギーおよび熱化学的見地からも保証されるように、十分に迅速に生ずる。

【0037】

非酸化雰囲気は、還元雰囲気とすることができる。固体形態に添加された還元剤によって主に生ずる還元プロセスは、その雰囲気によってさらに支援される。

10

【0038】

好ましくは、炭素、ケイ素、および/またはその他の金属もしくは半金属が、還元剤として使用される。特に石油コークスは、非常に高い比表面積とそれに対応して高い反応性を有するので、適切な炭素の変性(carbon modification)である。ケイ素、カルシウム、およびアルミニウムには、酸化物がスラグの一部を形成できるというさらなる利点がある。

【0039】

還元剤の少なくとも一部を、例えば不活性ガス流を用いて融解物中に吹き込むことができる。中空の電極は、電気アーク炉を使用する場合、特に、融解物中に還元剤を吹き込むのに適している。融解物中の還元剤の特に効率的な分布に加え、この吹き込みによって、混合へのさらなる寄与が実現される。不活性ガスの使用により、望ましくない2次反応、特に融解物中に含有される還元剤および酸化物成分の酸化が、確実に回避される。アルゴンは、例えば、不活性ガスとして使用するのに適している。しかし、還元剤を融解物-液体スラグに組み込みまたは吹き込むのに、その他の方法を使用することもできる。異なる割合の還元剤を、ある特定の比で供給スラグと任意選択で事前に混合することができる。これは特に、再生されたスラグの融解の場合に可能である。しかしエネルギーに関しては、上流プロセスから事前に融解物-液体スラグを得ることがより好ましい。この場合、還元剤全体に吹き込むことが好ましいとすることができる。

20

【0040】

炭素を還元剤として使用する場合、一酸化炭素および二酸化炭素は、酸化物の還元の副生成物として生成することができる。これらの副生成物ガスは融解物から逃げ、その結果、融解物の起泡をもたらす可能性がある。起泡を低減させるため、フラックス、例えばホウ砂などの酸化物形態にあるホウ素を、融解物に組み込むことが有利と考えられる。

30

【0041】

本発明による方法の好ましい実施形態によれば、液体の元素状鉄は、還元プロセスの後、融解物の凝固の前に、分離する。液体の元素状鉄は、融解相よりも高い密度を有するので、融解炉の底部で収集され、そこから比較的簡単に除去することができる。融解炉または融解ユニットは、追加のエネルギー入力を経て融解物を液体状態で保持するのを可能にする、融解相を受け取るための容器、例えば電気アーク炉を意味することが、本発明の範囲内で理解することができる。

40

【0042】

原則として、融解物は、15分の閾値に到達する前に凝固するような方法で冷却される。この場合の本質的な特徴は、変態温度よりも低く、約850 に冷却されることである。

【0043】

異なる方法を、融解物を冷却するのに使用することができる。本質的な特徴は、所望の最長冷却時間が満たされることである。従来のクリンカ冷却で使用されたもの、例えば火格子冷却器に類似したデバイス、または白色セメントクリンカの生成(水冷)におけるようなデバイスであって、15分未満、例えば10分から15分の間または7分から9分の

50

間に凝固するように融解物を素早く冷却するデバイスを使用することが可能である。

【0044】

融解物が、例えば3分後またはそれ未満で凝固するように、融解物がさらになお素早く冷却される場合、造粒プロセスと組み合わせた冷却方法が選択肢になる。

【0045】

融解物は、例えば湿式または乾式で造粒することができ、同時に冷却することができる。湿式冷却およびそれぞれの造粒の場合、冷却速度は約1600 /分である。対照的に、空気造粒と共に冷却する間、冷却速度はほとんどの場合にこの値よりも下となる。水または空気流量などの周囲条件に応じ、2分以下の範囲、例えば1分または30秒未満などの冷却時間を実現することができる。湿式造粒の範囲内で（水硬性反応性材料が生成されるように）この材料は冷却後に可能な限り素早く乾燥されるべきとみなされる。

10

【0046】

空気による冷却プロセスの範囲内で、空気から吸収されたエネルギーを回収することができる。これに関連して、造粒プロセスにより加熱された空気の熱を、例えば水蒸気生成のために使用することができる。次いでこの水蒸気を使用して、水蒸気タービンを動作させ、発電機を用いて電気エネルギーを生成することができる。次いでこのエネルギーを、本発明による方法でまたはその他の目的で使用する事ができる。明らかに、その他の冷却方法が素早い凝固を十分に容易にする場合には、その他の冷却方法を使用することも可能である。

【0047】

20

本発明による方法の好ましい実施形態によれば、元素状鉄の機械的分離は、研削プロセスおよび分類（分級）プロセスを用いて行われる。この方法ステップでは、特に国際特許出願の国際公開第2011/107124A1号に開示される方法が適している。鉄は、研削プロセス中に解放され、次いで鉄と鉍物学的母材との間の密度差によって研削プレート上に分離される。その後、プレート縁部に放出され、任意選択でその後に行われる選別および分類プロセスを通してさらに高精度に分離される。凝固した融解物を磨砕させかつ解凝集させるために、好ましくはLOESCHE型のローラミルを使用する。

【0048】

さらに本発明は、エーライト（C₃S）が少なくとも40重量%の鉍物学的組成を有しかつ石灰飽和度が約90から110である水硬性鉍物結合材に関する。50重量%、特に60重量%という、より高いエーライト含量が好ましい。ピーライト含量は、好ましくは15重量%から25重量%の間である。水硬性鉍物結合材は、本発明による方法を用いて生成することができ、LDS結合材としても本発明の範囲内で記述される。

30

【0049】

LDS結合材は、ガラス相が最大30重量%、好ましくは20重量%未満の鉍物学的組成を有する。残りの含量パーセンテージは、結晶質相に本質的に存在する。

【0050】

本発明を、図を参照することにより、概略的な例示的な実施形態の助けを借りて、より詳細に以下に説明する。

【0051】

40

供給生成物は、図1によるフローチャートのステップIで提供される。この供給生成物は、本質的にLDスラグを含む。供給生成物は、1重量%から5重量%の範囲のMnO含量を有する。SWSとも記述される多くのLDスラグは、所望の範囲のMnO含量を既に有する。そうでない場合は、MnOをスラグに添加する。さらなる補正物質、例えばSiO₂含有物質を、後で必要な石灰飽和度を実現するために、この時にまたは別の時に添加することもできる。還元剤を、このステップで供給生成物に前もって添加することができる。例えば石油コークスが、この目的には適している。

【0052】

後続のステップIIでは、必要に応じて供給生成物を融解物にする加工が行われる。スラグは、上流プロセスから融解液体状態として予め得ることができ、または冷却固体形態

50

として予め存在させることができる。スラグの融解および／または加熱は、電気アーク炉で行うことができる。この炉は、黒鉛の耐火組成物または炭素含有耐火材料を用いて抵抗操作 (r e s i s t a n c e o p e r a t i o n) で運転することができる。電気アーク炉は、融解ユニットと記述することもできる。

【 0 0 5 3 】

融解物は、還元剤の添加がステップ I I I で開始される前に、約 1 6 0 0 から 1 7 5 0 の間の温度に到達すべきである。

【 0 0 5 4 】

融解物中で鉄化合物を還元することにより、一酸化炭素および／または二酸化炭素が生成され、融解物からガスとして逃げる可能性がある。これは、融解物の起泡をもたらす可能性がある。起泡を低減させるために、フラックス、例えば少量のホウ砂を融解物に添加することができる。それにより融解物の粘度は低減する。

10

【 0 0 5 5 】

還元鉄の再酸化を抑制するために、炉の雰囲気の不活性ガス、例えばアルゴンの濃度を高める。アルゴンは、融解物中に直接導入することもできる。次いである割合の還元剤を、アルゴン流と共に、融解物中に直接吹き込むこともできる。融解物中を流れるアルゴンは、融解浴に渦を形成し、それが金属分離に良い影響を与える。

【 0 0 5 6 】

供給生成物中に存在する本質的に全ての鉄化合物が低減されたらすぐに、残りの鉱物融解部分は 9 0 から 1 1 0 の間の石灰飽和度を有すべきである。これは、供給生成物の組成と共に注目すべきである。所望の石灰飽和度は、多くの L D スラグで達成することができる。

20

【 0 0 5 7 】

大部分の鉄 (約 8 0 % から 9 0 %) は、分離相として、融解ユニットの底部に沈降する。この相は、液体相でも分離することができる。次いでステップ I V において、残りの液体融解物を除去し、1 5 分未満で凝固するように冷却に供する。この冷却は、例えば、2 分未満の空冷を用いる乾式造粒を通して、実現することができる。

【 0 0 5 8 】

金属相の一部は、凝固した顆粒中に例えば液滴の形でまたは鉱物部分に包含された状態で残されるので、金属収量を増大させるには機械加工が必要である。

30

【 0 0 5 9 】

元素状鉄のこの機械的分離は、L O E S C H E ローラミルを用いた研削プロセスにより、かつ後続の分類により、段階 V で行われる。この場合、鉄は、鉱物学的部分との密度の差によって分離することができる。国際公開第 2 0 1 1 / 1 0 7 1 2 4 A 1 号に記述される方法は、この目的に特に適している。

【 0 0 6 0 】

残りの鉱物部分は、段階 V I で存在する、本発明による L D S 結合材である。この結合材は、高品質水硬性鉱物結合材として利用することができる。クリンカ相の占有率が高いことを特徴とするので、焼結または燃焼プロセスはもはや必要ではない。

【 0 0 6 1 】

表 1 は、未処理の L D スラグである供給生成物、および本発明による方法を用いて得られた L D S 結合材の化学組成を列挙する。値は、それぞれの場合においてここでは重量 % で示す。例えば湿式造粒を通してここで得られた L D S 結合材は、数分以内で水を用いて冷却された。

40

【 0 0 6 2 】

【表 1】

表 1: ベーススラグと LDS 結合材の化学分析(重量%)

	ベーススラグ(未処理)	LDS 結合材
SiO ₂	13.9	21.8
Al ₂ O ₃	1.7	4.7
Fe ₂ O ₃	28.8	0.6
CaO	42.7	69.6
MgO	3.3	1.1
TiO ₂	0.47	1.05
MnO	5.2	0.23
SO ₃	0.2	0.81
P ₂ O ₅	1.07	0.04

10

【 0 0 6 3 】

表 1 によれば、ベーススラグの石灰飽和度は 70 . 1 であり、LDS 結合材の場合は 104 . 6 である。表 2 は、ベーススラグおよび LDS 結合材の結晶質組成 (重量 %) を再現する。

【 0 0 6 4 】

20

【表 2】

表 2: リートベルト(Rietveld)によるベーススラグと LDS 結合材の本質的な相組成(重量%)

	ベーススラグ(未処理)	LDS 結合材
エーライト、C ₃ S	5.1	56.3
ビーライト、C ₂ S	22.2	19.9
XRD 非晶質	38.6	21.0

【 0 0 6 5 】

表 2 から推測できるように、本発明による方法では、多量のエーライト部分 56 . 3 重量 % を得ることが可能であり、LDS 結合材における結晶質相が少なくとも 76 . 2 重量 % になる。

30

【 0 0 6 6 】

しかし、僅か約 20 重量 % のガラス相が生成されたことが確認されるが、同様の冷却は、通常 90 重量 % をはるかに超えるガラス相からなるスラグ砂の生成の場合に使用される。

【 0 0 6 7 】

図 2 は、参照セメント (C E M I 42 . 5 R)、参照セメント 70 % および LDS 結合材 30 % の混合物、参照セメント 70 % およびスラグ砂 30 % の混合物の、48 時間までの初期水和中に硬化した場合の熱生成速度の棒グラフを示す。LDS 結合材は、造粒 (g r a n u l a t e) として図 2 に示される。

40

【 0 0 6 8 】

熱生成速度を参照することにより、反応性に関する結論を描くことができる。明らかに目に見えるように、反応性は、スラグ砂の添加を通して明らかに低減する。対照的に、熱生成の時間、したがって主な反応性は、本発明による LDS 結合材が添加される場合、本質的にさらに押し戻されるだけである。

【 0 0 6 9 】

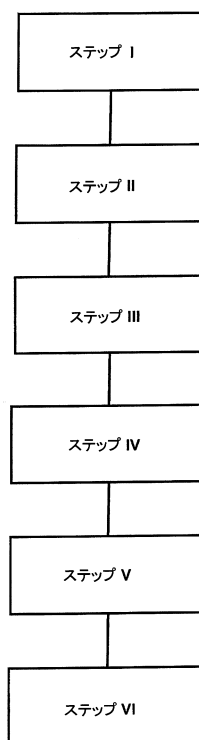
上記から、LDS 結合材そのものは高い水硬活性を示し、したがって、セメント用複合材料としてまたは独立したクリンカ材料として極めて十分に適していると結論付けることができる。

50

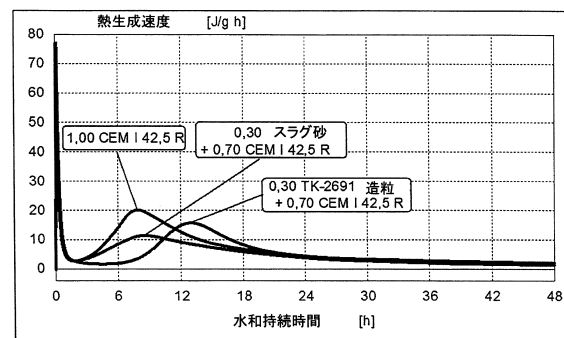
【 0 0 7 0 】

まとめると、本発明による方法を通して、製鋼スラグから鉄を回収すること、および驚くほど良好な硬化能力を有する水硬性鉱物結合材を生成することが可能であることを、確実にすることができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 米田 健志

- (56)参考文献 特開昭53-081415(JP,A)
英国特許出願公告第01556833(GB,A)
特開昭54-007421(JP,A)
特表平09-511795(JP,A)
特開2010-105826(JP,A)
特開2012-001797(JP,A)
特開平02-267142(JP,A)
特表2015-534530(JP,A)
特開昭51-122670(JP,A)
特表2012-528783(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0073406(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22B 1/00~61/00